Tome 51 N° 6 Juin 1954

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

Secrétaire pour la Belgique :
J. TIMMERMANS
35, avenue Émile Van Becelaere
BOISTFORT-LES-BRUXELLES

Secrétaire pour la France :
G. EMSCHWILLER
10, rue Vauquelin
PARIS (Ve)

Secrétaire pour la Suisse :
E. BRINER
École de Chimie
GENÈVE

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1954

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, NEW-YORK 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31

RÉUNION DE 1955
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La cinquième réunion annuelle de la Société de Chimie Physique se tiendra à Paris du 31 mai au 3 juin 1955 ; elle sera consacrée à une discussion sur le sujet suivant :

Actions chimiques des radiations ionisantes sur les liquides

Les titres des communications présentées devront être envoyés avec un court résumé, avant le 15 décembre 1954, et les textes des mémoires remis avant le 28 février 1955, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Pour tous renseignements et pour la correspondance, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, Professeur G. EMSCHWILLER. Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

TABLES DE CONSTANTES

UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Vient de paraître :

TABLES DE CONSTANTES SELECTIONNÉES

5. - **ATLAS DES LONGUEURS D'ONDES CARACTÉRISTIQUES DES BANDES D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION DES MOLÉCULES DIATOMIQUES** (suite du N° 4 des Constantes Sélectionnées), par R.-F. BARROW, A.-D. CAUNT, A.-R. DOWNIE, R. HERMAN, E. HULDT, A. Mc KELLAR, E. MIESCHER, B. ROSEN et K. WIELAND. Rédaction générale : B. ROSEN. - 389 p. **5.600 fr.**

Déjà parus dans la même collection :

1. - **LONGUEURS D'ONDE D'ÉMISSIONS X ET DES DISCONTINUITÉS D'ABSORPTION X,** par Y. CAUCHOIS et H. HULUBEI, 1947. — Hors-texte : 4 planches dépliantes comportant 7 tableaux à double entrée « Eléments-Longueurs d'onde » .... **1.200 fr.**

2. - **PHYSIQUE NUCLÉAIRE,** établi par R. GRÉGOIRE, sous la direction de F. JOLIOT et I. CURIE, 1948. — Hors-texte : Tableau des noyaux stables et radioactifs, en 5 couleurs ; 13 courbes « Parcours-Energie », « Coefficients d'absorption massique-Energie » .... **1.800 fr.**

3. - **POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE (EFFET FARADAY),** par R. de MALLEMANN. — **EFFET MAGNÉTO-OPTIQUE DE KERR,** par F. SUHNER, 1951 .... **1.500 fr.**

4. - **DONNÉES SPECTROSCOPIQUES CONCERNANT LES MOLÉCULES DIATOMIQUES,** établi par B. ROSEN, 1951 .... **4.800 fr.**

Tirages à part

TABLEAU DES NOYAUX STABLES ET RADIOACTIFS .... **120 fr.**

COURBES « Parcours - Energie », « Coefficient d'absorption massique - Energie » ..... **240 fr.**

S'adresser : 18, rue Pierre-Curie, **PARIS (V^e^)**

I. U. P. A. C.

SYMPOSIUM DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE

Dans la semaine du 27 septembre au 3 octobre 1954, se tiendra à Milan et Turin (Italie) un :

SYMPOSIUM DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE

sous les auspices de la Commission de chimie macromoléculaire de l'Union internationale de chimie pure et appliquée.

Les sujets du symposium sont les suivants :

1°) Caractérisation des polymères synthétiques et naturels en relation avec leurs applications pratiques.

a) Poids moléculaire et distribution des poids moléculaires.

b) Ramifications et pontages.

c) Cristallisation.

2°) Réactions de synthèse des macromolécules.

3°) Réactions de transformation des macromolécules.

4°) « Block » polymères et polymères greffés : préparation et propriétés.

Les communications devant être lues durant le Symposium doivent être envoyées avant le 30 avril 1954, avec un résumé en triple exemplaire, ne dépassant pas 400 mots, pour les sujets 1°) a, b, c, au Professeur NASINI :

Istituto Chimica Università,

Corso Massimo d'Azeglio 48,

Torino (Italie) ;

pour les sujets 2°), 3°), 4°), au Professeur Guilio NATTA :

Istituto Chimica Ind. Politecnico,

Piazzale Leonardo da Vinci 32,

Milano (Italie),

qui seront tous deux les rédacteurs pour la publication des épreuves et des comptes rendus.

Sous le patronage du Conseil National italien de la Recherche (C. N. R. - Comité de chimie), les communications et discussions seront publiées dans un numéro spécial de « La Ricerca scientifica », qui paraîtra peu de temps après la fin du Congrès.

Les participants au Symposium pourront recevoir les épreuves à l'avance pour un prix modique.

Les communications sont acceptées en anglais, français, allemand et italien.

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 24 février 1954

Mme M. Baruch et J. Guastalla. — **Sur la stratification des suspensions.**

On a tenté l'étude du phénomène de stratification des suspensions, phénomène signalé depuis longtemps (*) (en particulier sur des suspensions d'argile), mais resté inexpliqué. On a utilisé de la poudre de quartz (grains de toutes les tailles possibles entre de larges limites) en suspension dans l'eau et des solutions aqueuses.

Dans des conditions favorables (tubes cylindriques, à l'atmosphère du laboratoire, loin des fenêtres, des radiateurs, etc.), il apparaît après 24 heures environ six à huit strates dans un tube de 30 cm de haut contenant la poudre de quartz en suspension dans l'eau pure. Les strates sont séparées par des surfaces de discontinuité parfaitement nettes. Une goutte d'encre que l'on fait tomber dans le tube s'attarde et s'étale sur chaque surface avant qu'un filet ne s'en détache vers l'étage inférieur. Les inégalités de température qui provoquent des courants de convection trop violents détruisent les strates ; mais, fait curieux, elles disparaissent également dans un thermostat trop bien réglé.

Les strates tombent régulièrement avec le temps, tout en s'étendant en hauteur ; les courbes qui représentent les ordonnées des diverses surfaces de séparation en fonction du temps sont — à de rares accidents près — des droites divergentes. La vitesse de chute d'une strate est de l'ordre de grandeur de la vitesse de Stokes des grains qui la composent.

Une strate donnée contient des grains dont les tailles sont apparentées ; il semble y avoir exclusion des grains nettement plus petits (vers le haut) et nettement plus gros (vers le bas).

Le phénomène de stratification, bien qu'il soit lié au caractère polydisperse de la suspension, n'est pas une séparation de grains dont les tailles varient d'une façon discrète (car les tailles des grains utilisés varient d'une façon statistiquement continue, et du reste le phénomène disparaît au thermostat). Il ne paraît pas présenter non plus les caractères morphologiques des cellules tourbillonnaires.

Acidifions légèrement (par HCl) l'eau de la suspension (pH 4-3,5-3-2,5 par exemple) ; on obtient, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant moins de strates dans les tubes (et des strates d'autant plus étendues) que le pH est plus bas. Ainsi la charge électrique des particules pourrait intervenir dans le phénomène de stratification.

On a tenté de mettre directement en évidence des interactions entre particules en examinant au microscope des suspensions à l'équilibre de sédimentation (méthode de Jean Perrin). On réalise des suspensions de grains de taille approximativement sélectionnée (la stratification aide le fractionnement). Dans l'eau pure, elles suivent à peu près la loi des gaz parfaits ; dans l'eau acidulée, elles présentent des écarts à cette loi qui peuvent s'expliquer par des interactions à longue portée ayant le sens d'attractions.

Le microscope permet la détermination de la taille des grains (soit par l'étude de l'équilibre de sédimentation, soit par la mesure de la vitesse de chute d'un grain), et l'évaluation approximative du volume particulaire à chaque niveau.

En plus des interprétations connues des actions interparticulaires, couramment admises ou non (si l'on classe dans les « non admises » l'idée de filets de molécules liquides orientées entre les grains), on propose, à titre d'hypothèses de travail, deux origines possibles d'interactions attractives à longue portée. L'une repose sur l'idée (ancienne) que chaque particule en tombant est en avance sur son nuage d'ions, d'où une sorte de dipôle orienté responsable en particulier de l'effet Dorn. L'ensemble de ces dipôles prendrait, à l'agitation thermique près, une structure correspondant à un minimum d'énergie potentielle. L'apparentement des grains en cours de chute pourrait être dû au fait qu'un grain nettement plus petit ou plus gros que ses voisins, grâce à l'excès de son poids sur sa résistance de Stokes, serait capable de quitter le réseau de ses voisins en surmontant une série de barrières de potentiel. Des actions de même origine subsisteraient peut-être à l'équilibre de sédimentation, qui est la superposition d'une diffusion et d'une chute. Un autre type d'actions attractives à longue portée pourrait trouver son origine dans une zone d'adsorption négative des ions autour des grains ; si deux grains en s'approchant mettent en commun leurs zones d'adsorption négative, on pourrait concevoir que les ions libres de la suspension disposeraient alors d'un plus grand espace et se détendent en poussant les grains l'un vers l'autre.

(*) Cf. Morison, *Proc. Roy. Soc. A*, 1925, **108**, p. 280 ; La Rocca et Burlage, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 1945, **34**, p. 302. On signale également des travaux (non publiés) de Pouradier et Clavier.

Intervention de M. Alain Clavier (des Laboratoires de recherches Kodak Pathé).

Nous avons fait quelques études sur des stratifications produites dans des suspensions de sulfate de baryum additionné de calgon. Sur les courbes de descente des strates suivis durant quinze jours à trois mois, et dont nous avons projeté quelques exemples, on remarque dans tous les cas une descente régulière (linéaire) ; dans certains cas toutes les droites partent en même temps du sommet des tubes au temps zéro ; dans d'autres cas, les pentes des droites sont égales, et on voit naître les strates à la surface au cours du temps.

Les expériences que nous avons conduites en thermostat n'ont pu donner des strates que lorsque le système d'agitation mécanique de l'eau a été interrompu, l'eau du thermostat servant alors à atténuer les fluctuations de la température ambiante.

Des colorants dissous moléculairement, comme le bleu de méthylène, déposés à la surface du liquide, pénètrent rapidement et uniformément dans tout le liquide, tandis que des colorants à grosses micelles, tel le violet de méthyle, descendent lentement, en suivant des chemins tortueux, et s'arrêtant un certain temps à chaque strate.

Les explications du phénomène faisant intervenir une combinaison linéaire de lois continues et monotones (gradient de densité, de hauteur) ne peuvent en aucun cas rendre compte de l'observation d'un certain nombre de strates (phénomène discontinu). Toute explication valable devra faire intervenir au moins une fonction discontinue.

Mme J. MICHEL et J. GUASTALLA. — **Potentiel de surface des films hétérogènes.**

La courbe de compression des couches superficielles présente souvent (acide myristique par exemple) un palier de vaporisation correspondant à l'équilibre de deux phases juxtaposées, une phase condensée et une phase « vapeur saturante ». Divers auteurs (*) ont signalé d'importantes fluctuations du potentiel de surface le long de ce palier, et les attribuent au fait que l'électrode qui sert à la mesure du potentiel peut se trouver au-dessus d'un îlot de phase condensée (supposé macroscopique) ou d'une région où les molécules sont beaucoup plus espacées. Le travail que l'on présente pourrait remettre en question ce type d'interprétation : il conduit à l'idée que la méthode de mesure modifie le phénomène à mesurer. Ayant étudié ce phénomène à l'aide d'un dispositif à électrode ionisante (grille et source de polonium amovible) et à lampe électromètre (E_2) permettant des mesures en lecture directe, on a constaté que si l'électrode est placée très près de la surface liquide couverte d'un film d'acide myristique en un point quelconque de son palier de vaporisation (toutes précautions ayant été prises contre les moindres courants d'air ou courants de convection), le potentiel mesuré s'abaisse pendant quelques minutes et finit par atteindre la valeur du potentiel de la vapeur saturante superficielle. Si l'on soulève l'électrode à 15 mm au-dessus de la surface liquide, ou mieux si on laisse le film s'organiser en l'absence de l'électrode que l'on amène au-dessus du film au moment de faire la mesure, on peut au contraire tracer une courbe potentiel-aire moléculaire reliant d'une façon continue le potentiel de la phase condensée à celui de la phase diluée. En laissant quelques instants l'électrode (très proche de la surface liquide) successivement au-dessus de plusieurs points du film, on peut préparer plusieurs régions de potentiel bas, séparées par des régions où le potentiel est plus élevé ; cette hétérogénéité provoquée se maintient pendant 10 ou 15 minutes. Il semble ainsi que l'électrode chasse les agglomérats de phase condensée (elle est sans effet sur un film homogène, condensé ou « gazeux »). On a vérifié que la source radioactive elle-même n'était pas responsable de cette action. Des particularités un peu analogues peuvent être constatées le long de la transition entre les deux états « liquides ».

Séance du 10 mars 1954

A. CHAPIRO, J. DURUP, M. FOX et M. MAGAT. — **Actions des rayonnements ionisants sur les hauts polymères.**

On a étudié l'action des rayons gamma sur divers polymères synthétiques à l'état solide et en solution diluée.

A) On sait que, à l'état solide, les polymères irradiés sont soit dégradés soit réticulés selon leur nature chimique. La cinétique de ces phénomènes a été étudiée du point de vue mathématique et expérimental.

B) En solution diluée, l'irradiation produit essentiellement une dégradation oxydante en plusieurs stades. On a étudié l'action « protectrice » de différentes substances, ce qui permet de mieux préciser le mécanisme de la dégradation. On compare les effets de protection *in vivo* et *in vitro*. *Un mémoire sera publié dans le Journal de Chimie Physique.*

(*) ADAM et HARDING, *Proc. Roy. Soc. A*, 1932, **138**, p. 411 ; SCHULMAN et HUGHES, *Proc. Roy. Soc. A*, 1932, **138**, p. 430 ; HARKINS et FISCHER, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, p. 852 ; DERVICHIAN, *Ann. Phys.*, 11e série, 1937, **8**, p. 361.

Séance du 24 mars 1954

Robert G. PARR. — **Une théorie des spectres électroniques et de la structure électronique des moléculess complexes non saturées.**

R. PARISER et l'auteur ont récemment développé une théorie des spectres électroniques et de la structure électronique des molécules complexes non saturées qui a les caractéristiques suivantes (1) :

1° seuls les électrons π sont explicitement considérés ;

2° les auteurs introduisent certaines corrections pour tenir compte des erreurs commises en ne considérant explicitement que les électrons π ;

3° les fonctions d'onde moléculaires sont construites à partir d'orbitales atomiques ;

4° certains éléments empiriques sont introduits ;

5° les structures ioniques et covalentes d'une molécule sont localisées correctement les unes par rapport aux autres sur l'échelle des énergies, puis mélangées dans des proportions déterminées par un calcul de mécanique quantique ;

6° la répulsion entre les électrons π est introduite ;

7° la façon de traiter la répulsion entre les électrons π est simplifiée.

La théorie est résumée puis appliquée aux *molécules du type de l'éthylène*, molécules telles que l'éthylène lui-même, le propylène ou le formaldéhyde qui peut être considéré comme ayant deux électrons π et deux orbitales atomiques π disponibles pour la formation de liaison π. Certaines relations sont obtenues entre les énergies d'excitation, les intensités des transitions électroniques, les énergies de résonance dues à l'introduction des formes ioniques, et les moments dipolaires de telles molécules. Les formules données englobent les multiples perturbations d'une molécule du type éthylénique qui peuvent être considérées comme ne modifiant pas le nombre d'électrons π ni d'orbitales π. Elles permettent, par conséquent, l'évaluation des *effets inductifs* dans ce type de molécules.

Si *l'électronégativité effective* d'un atome dans une molécule est définie comme l'électronégativité de MULLIKEN (la moyenne du potentiel d'ionisation et de l'électro-affinité de l'état de valence approprié) plus l'attraction totale de l'électron de valence de l'atome pour tous les autres atomes de la molécule, ces autres atomes se trouvant dans leurs états neutres (peut-être d'ailleurs hypothétiques), l'analyse donnée montre que le moment dipolaire dû à une légère hétéropolarité de la liaison est proportionnel à la différence d'électronégativité des atomes liés et l'énergie de résonance ionique proportionnelle au carré de cette différence, les facteurs de proportionnalité étant donnés en valeur absolue par la théorie. De plus, la théorie d'une liaison σ à deux électrons est formellement la même, si bien que l'on obtient les relations bien connues de PAULING relatives aux électronégativités, avec une évaluation absolue des facteurs de proportionnalité.

Les relations entre cette théorie et le travail récent de MOFFITT (2) et POPLE (3) sont discutées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. PARISER et R. C. PARR. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 466, 767 ; F. G. FUMI et R. G. PARR. — *Ibid.* (1953), **21**, 1864.

(2) W. MOFFITT. — *Proc. Roy. Soc.* (London) (1951), A **210**, 224, 245, (1953), **A 218**, 486 ; W. MOFFITT et J. SCANLAN. — *Ibid.* (1953), **A 218**, 464, (1953), A **220**, 530.

(3) J. A. POPLE. — *Trans. Faraday Soc.* (1953), **49**, 1375.

Séance du 7 avril 1954

Professeur Dr. K. F. Bonhœffer. — **Modèles physico-chimiques d'excitation nerveuse.**

Il est montré qu'il existe dans la nature inorganique maints systèmes dont les propriétés sont semblables à celles des nerfs. On considère d'abord l'analogie entre l'inflammation et la propagation des flammes dans un mélange gazeux explosif d'une part, l'excitation et sa transmission par le nerf d'autre part. On discute ensuite en détail de l'activation du fer passif comme modèle de l'excitation nerveuse. L'exposé se termine par un rapprochement entre les oscillations de relaxation électriques et l'activité rythmique du nerf. *Le texte de cette conférence sera publié dans le Journal de Chimie Physique.*

Séance du 28 avril 1954

J. Duclaux et Mme Ch. Cohn. — **Recherches sur l'osmose : application à la chimie colloïdale**

L'osmose entre deux liquides différents, séparés par une membrane poreuse, ne semble pas avoir reçu d'applications pratiques. Pendant longtemps les seules membranes disponibles ont été le papier parchemin et la vessie de porc, qui n'avaient pas les qualités nécessaires. Actuellement, la cellophane et le collodion, surtout sous la forme de tubes, rendent les expériences faciles et on peut construire des appareils de la plus grande simplicité qui débitent par osmose plus de 100 cm^3 à l'heure.

Pour la concentration des solutions colloïdales, l'osmose est en concurrence avec l'ultrafiltration ; suivant les cas, l'une ou l'autre des techniques est la plus avantageuse. L'ultrafiltration convient mieux aux solutions à gros grains (de l'ordre de 0,03 à 0,1 μ), mais, pour des particules plus petites, il faut employer, des membranes à pores très fins, dont le débit est insuffisant, et qui exigent l'emploi d'une pression très élevée. L'osmose donne un résultat équivalent sans aucune pression. Par exemple dans une solution de sel chromique, elle sépare quantitativement les molécules violettes et les molécules vertes : il suffit d'opposer la solution mixte à un liquide convenable. Les meilleurs résultats sont obtenus avec la butanone et le 2.butanol ; mais le *n*-butanol, les autres cétones, l'oxyde d'isopropyle, la paraldéhyde, le diacétone-alcool peuvent être employés, ainsi que tous les liquides organiques partiellement solubles dans l'eau.

On peut aussi concentrer par osmose une solution aqueuse non colloïdale, à la condition que le corps dissous soit insoluble dans le liquide opposé à l'eau.

Dans d'autres cas, l'osmose peut être substituée à la dialyse. Mais elle n'est pas équivalente. La dialyse classe les substances d'après leur grosseur moléculaire ; l'osmose tient compte aussi de la solubilité. Par osmose, le volume du liquide traité diminue ; il augmente quelquefois considérablement, par dialyse.

Le terrain de choix de l'osmose semble être la région intermédiaire entre la petite molécule et la macromolécule (poids moléculaire de 2.000 à 10.000). Cette région correspond en chimie minérale aux premiers degrés de condensation et, en chimie organique, soit aux premiers polymères synthétiques ou naturels (polysaccharides, hémicelluloses, gommes, etc...), soit aux produits de dégradation (peptides, dextrines).

Séance du 12 mai 1954

M. Haissinsky. — *Introduction.* **Structure de surface d'électrodes et électrochimie à l'échelle des indicateurs radioactifs.**

L'électrochimie à l'échelle des indicateurs radioactifs s'intéresse aux phénomènes qui conduisent à la formation d'un dépôt électrolytique inférieur à une couche monoatomique ou qui est tout au plus de l'ordre de quelques couches monoatomiques. Les dépôts, mesurés par des méthodes radioactives, sont généralement caractérisés par des potentiels critiques que l'on obtient à l'aide de courbes : potentiel/vitesse du dépôt ou potentiel/fraction déposée à l'équilibre. De nombreuses expériences accumulées dans notre laboratoire et ailleurs montrent que la variation du potentiel critique avec la dilution suit dans certains cas l'équation électrochimique de Nernst, tandis que l'on observe dans d'autres cas, soit une surtension, soit une sous-tension. La tendance à celle-ci croît souvent avec la dilution, mais pour un dépôt de nature donnée, c'est la nature de l'électrode et, avec l'augmentation de la dilution, l'état de surface qui déterminent la position du potentiel critique. La polarisation préalable de l'électrode joue notamment souvent un rôle essentiel dans les phénomènes de décharge considérés. On peut, d'autre part, déduire des courbes de dépôt que la différence énergétique entre le début du processus (potentiel critique) et son achèvement (potentiel du dépôt total ou maximum) est de l'ordre de 3 à 7 kcal.

Ces résultats ont été interprétés en prenant en considération que la surface d'un métal solide n'est pas uniforme, mais présente une structure, déterminée par des irrégularités d'origine variée, depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle microscopique, de sorte que l'énergie de fixation d'un atome sur une électrode donnée varie d'un point à l'autre de la surface. La position du potentiel critique est alors déterminée par la présence de points actifs, du point de vue thermodynamique, qui permettent la décharge des ions en quantités juste suffisantes pour être décelées par l'appareil de mesure utilisé. Lorsque l'énergie de fixation sur ces points est approximativement égale à celle de sublimation du métal déposable, l'équation de Nernst est vérifiée. Si elle est plus élevée, on aura une sous tension et si elle est plus faible une surtension. En supposant d'une façon plus précise que la répartition énergétique sur la surface suive la relation exponentielle, admise par ailleurs dans la théorie d'absorption :

$$N(q) = Ae^{-q/RT} \tag{1}$$

la courbe du dépôt doit correspondre à une relation du type Herzfeld :

$$\frac{a_d}{a_0 - a_d} = \frac{a_d}{a_s} = ke^{-bE} \tag{2}$$

(a_d est le nombre maximum d'atomes déposables au potentiel E en solution contenant initialement a_0 ions de l'espèce considérée) qui est vérifiée qualitativement par l'expérience.

On aboutit à des conclusions analogues si au lieu de considérer la répartition à l'équilibre on étudie l'influence de la nature et de l'état de surface de l'électrode sur la *vitesse* du dépôt.

L'hétérogénéité de la surface des électrodes a été mise en évidence par des autoradiographies des dépôts et confirmée par les mesures de répartition à l'équilibre de l'élément déposable, entre l'électrode et la solution, à un potentiel donné.

On peut en effet montrer que si la loi (1) est valable, cette répartition doit suivre l'isotherme de Freundlich :

$$a_d = k_1 a_s^{1/n} \tag{3}$$

avec $1/n < 1$. La même isotherme est cependant valable pour une surface plane si les forces d'interaction entre les atomes déposés sont de nature répulsive, tandis qu'une attraction conduit au même type d'isotherme avec $1/n > 1$. Or, les mesures du dépôt de Bi sur Ag ont montré que le dépôt s'effectue suivant deux isothermes : aux faibles recouvrements pour un certain potentiel cathodique $1/n = 0,84$; pour les recouvrements

supérieurs à 1,5 % d'une couche monoatomique, $1/n = 1,7$. Coche, Danon et Guebely ont obtenu le même résultat pour le dépôt de Bi sur Au, les valeurs des exposants étant dans ces cas 0,80 et 1,3.

Il en résulte qu'aux faibles recouvrements, c'est l'hétérogénéité de la surface avec distribution exponentielle des énergies d'adsorption qui détermine l'allure du dépôt ; aux recouvrements plus élevés, entre en jeu une interaction attractive entre les atomes métalliques déposables.

La répartition à l'équilibre ne doit pas nécessairement suivre l'allure qui vient d'être décrite : elle dépend de la nature des forces agissant entre les atomes déposés et entre ceux-ci et le support. C'est ainsi que pour le dépôt de Bi sur Pt, dont l'affinité pour ce métal est vraisemblablement plus grande que celle d'Ag ou d'Au, Coche, Danon, et Guebely n'ont trouvé qu'une seule isotherme avec $1/n = 0,95$. Dans d'autres cas on pourrait même avoir des courbes de dépôt et des isothermes qui ne soient pas du tout régies par les relations (1), (2) et (3). L'intérêt des recherches en question est dû précisément au fait qu'elles constituent un moyen très sensible pour se renseigner sur la structure des surfaces métalliques et sur son rôle dans la formation et le développement des tout premiers germes des dépôts électrolytiques.

A. Ghosh et M. Haissinsky. — **Dépôt de bismuth en solution de 10^{-3} à 10^{-10} N sur une cathode de mercure.**

Les courbes du dépôt de Bi en solution extrêmement diluée sur Hg, électrode homogène, présentent au potentiel critique une montée très brusque, pratiquement verticale, contrairement au comportement sur une électrode solide, dont l'hétérogénéité de la surface est la cause d'une inclinaison notable des courbes. La décharge en solution diluée est liée à une sous-tension qui diminue avec l'augmentation de la concentration de Bi^{+++} ; elle est pratiquement nulle en solution normale. En solution 10^{-3} N, la courbe de dépôt, tracée à l'aide d'un indicateur radioactif, coïncide pratiquement avec la courbe habituelle potentiel/courant.

A. Coche. — **Dépôt de RaE et de Bi-RaE sur Pd et alliage Au-Pd.**

Pour compléter les résultats obtenus dans le dépôt cathodique de Bi en solution très diluée sur Ag, Au et Pt qui viennent d'être exposés et préciser l'influence du métal support dans le processus de dépôt, en particulier sur la répartition à l'équilibre entre la quantité déposée sur l'électrode a_d et celle restant en solution a_s, nous avons étudié par la méthode des indicateurs (ici RaE) le dépôt sur Pd et un alliage Au-Pd (80 % at. Au, 20 % at. Pd) dans un domaine de concentrations s'étendant de 2.10^{-12} N à 10^{-6} N.

Les courbes de dépôt représentant le pourcentage déposé à l'équilibre en fonction du potentiel cathodique montrent, qu'aux erreurs expérimentales près, les potentiels critiques déduits de ces courbes coïncident, aux concentrations étudiées, avec les valeurs déduites du potentiel normal de Bi par application de la loi de Nernst.

Dans le dépôt sur Pd, la courbe de répartition $\log a_d = f(\log a_s)$ est une droite de pente 0,91, correspondant à une seule isotherme de Freundlich alors que, dans le dépôt sur l'alliage Au-Pd, elle présente deux parties rectilignes de pentes 0,92 (pour des recouvrements de l'électrode inférieurs à 0,03 couche) et 1,10 (pour les recouvrements plus grands).

En comparant ces résultats à ceux obtenus avec Ag, Au et Pt, on constate que l'on observe deux isothermes dans le dépôt sur Ag, Au et Au-Pd, la pente (< 1) de l'isotherme correspondant aux recouvrements les plus grands diminuant de Ag (1,7) à Au (1,3) et à l'alliage Au-Pd (1,10), alors qu'avec chacun des deux métaux de transition considérés Pt et Pd, on observe une isotherme unique, de pente sensiblement égale pour Pt et Pd.

Ces résultats paraissent donc confirmer l'influence de la structure du métal support, déjà envisagée à propos des dépôts sur Au et Pt : l'énergie de fixation d'atomes métalliques sur un support doit être d'autant plus grande que les forces de liaison, non saturées à la surface, sont plus grandes, c'est-à-dire d'autant plus que le métal support a une structure plus fermée (petites distances interatomiques, grande énergie de cohésion), comme c'est le cas pour les métaux de transition ; l'interaction entre atomes déposés doit donc diminuer lorsque la cohésion du métal support augmente (en passant par exemple de Ag à Au et à Pd ou Pt), ce que traduit la disparition de l'isotherme correspondant aux recouvrements les plus grands.

Des expériences sur un autre alliage Au-Pd sont en cours pour chercher si la présence d'une seule isotherme avec les métaux de transition n'est pas liée à celle de lacunes dans les bandes *d* de ces métaux ; les expériences sur la variation de l'activité catalytique d'alliages Au-Pd en fonction de la concentration en Pd montrent, en effet, que l'énergie d'activation de la réaction de conversion du parahydrogène augmente brusquement lorsque la composition de l'alliage est 40 % Pd, 60 % Au, concentration de Au nécessaire pour combler les lacunes de la bande *d* et faire disparaître la structure caractéristique du métal de transition.

Mlle Christiane Ferradini. — **Dépôt cathodique du protactinium sur divers métaux.**

L'étude a été effectuée en milieu NaF M., à pH 6, à l'aide du dispositif expérimental de M. Joliot. On a utilisé ^{231}Pa naturel, émetteur α de période 32.000 ans, et ^{233}Pa émetteur β de période 27,4 jours qui servait d'indicateur.

On a observé qu'en solution de Pa 10^{-12} M, le potentiel critique de dépôt sur cathodes d'Au, de Pt, d'Ag, de Cu, de Pb, est environ — 1,45 volt, par rapport à l'électrode de calomel saturée. Les expériences effectuées sur Au et sur Pt, pour des concentrations allant de 10^{-12} à 10^{-4} M ont montré que les variations de ce potentiel suivent l'équation électrochimique de Nernst :

$$E = -1,31 + 0,12 \log c$$

Sur cathode de Ni, au contraire, cette équation n'est pas vérifiée. Le potentiel critique, en solution 10^{-12} M est — 1,13 volt et varie, avec la concentration, en sens inverse du précédent.

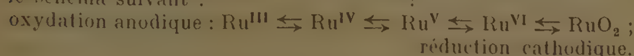
En étudiant la variation avec la concentration des quantités déposées à l'équilibre sur cathode d'Au, pour des potentiels supérieurs de 0,05 volt aux potentiels critiques, on trouve deux isothermes de Freundlich. Leurs pentes respectives sont 0,92 et 2,0, la transition correspondant à un recouvrement de 0,2 couche monoatomique environ.

M. El Guébely et M. Haissinsky. — **Dépôt anodique du radio-ruthénium.**

Les courbes du dépôt anodique de radio-ruthénium, produit de fission, obtenues par électrolyse de solutions sulfuriques de Ru^{III} 10^{-10} M environ, présentent une montée rapide habituelle au potentiel critique, qui est cependant suivie d'une descente brusque anormale, correspondant à une diminution du dépôt aux potentiels élevés. Les valeurs du potentiel critique, du potentiel du maximum de la courbe et les quantités maxima déposables dépendent de la nature de l'anode : Au, Pt ou Pd.

La diminution du dépôt après le maximum est associée à une perte considérable du radioélément de la solution que l'on peut attribuer à la formation de RuO_4 volatile.

Ces résultats ont fait penser que le ruthénium se dépose d'abord à l'anode sous forme d'un peroxyde de valence intermédiaire, lequel aux potentiels plus élevés se transforme en RuO_4. Les expériences effectuées alors à l'échelle macroscopique ont confirmé cette hypothèse, mais ont montré, en plus, que les processus anodique sont encore plus complexes et peuvent être inversés par réduction cathodique. Ils sont présentés par le schéma suivant :



oxydation anodique : $Ru^{III} \leftrightarrows Ru^{IV} \leftrightarrows Ru^{V} \overset{?}{\leftrightarrows} Ru^{VI} \leftrightarrows RuO_2$; réduction cathodique.

Séance du 26 mai 1954

A. Pacault, B. Lemanceau et J. Joussot-Dubien. — **Présentation d'un appareil de mesure des susceptibilités magnétiques en haute fréquence.**

Nous avons construit un appareil pour mesurer la susceptibilité des substances diamagnétiques. On mesure la variation de fréquence due à l'introduction d'une substance dans une self faisant partie d'un circuit oscillant d'un oscillateur à lampe triode.

Si f est la fréquence du circuit oscillant, K la susceptibilité par unité de volume, on a la relation suivante :

$$\frac{\Delta f}{f} = -2\pi k K$$

K étant le facteur de remplissage de la self. Ce facteur est le rapport du volume occupé par la substance au volume réel de la self, il est de l'ordre de 0,2. On peut donc écrire :

$$\frac{\Delta f}{f} \sim -K$$

L'oscillateur est réglé autour de 5 MHZ et bat avec un oscillateur de référence à quartz de 5 MHZ. La basse fréquence résultante est comparée à la fréquence du secteur à l'aide d'un tube cathodique.

La précision des mesures est de 1 %. Les résultats sont comparables à ceux obtenus par des méthodes magnétomécaniques.

J. Guastalla. — **Mouillage statique, mouillage dynamique, démouillage.**

La compréhension des phénomènes de mouillage suppose une conception *énergétique* des phénomènes de surface. La « tension superficielle » γ est, en fait, le travail à fournir pour créer, d'une façon isotherme et réversible, 1 cm² de surface libre liquide ; c'est la moitié du travail à effectuer contre la cohésion du liquide pour rompre une colonne liquide de 1 cm² de section (Harkins). La force de tension, dans le cas d'une surface liquide plane, apparaît comme la dérivée de l'énergie libre du système liquide par rapport au déplacement, normalement à sa longueur, d'un segment de droite qui engendre un accroissement d'aire du liquide. La lame mouillable de Wilhelmy est un moyen d'engendrer des surfaces liquides en déplaçant un segment de droite : soit π le périmètre de la lame ; lorsqu'on l'élève de dh (le raccordement tangentiel ayant été dépassé), on augmente l'aire de la gaine de mouillage de $dS = \pi dh$, et l'énergie libre du système liquide de $\gamma\, dS = \gamma.\pi.dh$. Si l'on compense cette augmentation d'énergie libre par un travail *mécanique* $f\, dh$, fourni par une balance de torsion par exemple, on a à l'équilibre (minimum d'énergie libre du système total) $\gamma = \frac{f}{\pi}$. La notion de minimum d'énergie libre d'un système permet aussi de traiter le problème de l'ascension capillaire (hauteur $h = \frac{2\gamma}{pgr}$, r étant le rayon du tube, pg le poids spécifique du liquide).

Si l'on retire verticalement une lame rectangulaire solide d'un liquide qui la mouille *imparfaitement*, à partir d'une certaine hauteur la lame émerge en apparence à sec du liquide, le ménisque ne se déforme plus, et l'on ne travaille plus désormais contre la tension superficielle ; on ne travaille qu'à *démouiller la lame.* La force verticale constante f' qui agit sur la lame permet de définir un travail de démouillage τ par cm² de surface solide (le calcul conduit comme ci-dessus donne $\tau = f'/\pi$). Une des difficultés de l'étude du mouillage est l'imparfaite réversibilité du phénomène (hystérésis de mouillage) : on donne au travail effectif de démouillage le nom de tension d'adhésion de sortie (τ_s) et au travail effectif de mouillage changé de signe le nom de tension d'adhésion d'entrée (τ_e). Souvent cette hystérésis peut être considérablement réduite par polissage du solide. La grandeur τ peut être positive, ou (comme pour la paraffine et l'eau) négative. Un raisonnement énergétique conduit, pour l'ascension capillaire dans un tube imparfaitement mouillable, à une formule analogue à celle de l'ascension dans les tubes mouillables (γ y étant remplacé par τ).

Il n'y a pas lieu d'insister sur les angles de raccordement θ, liés à γ et à τ par la relation $\tau = \gamma \cos \theta$. L'angle de raccordelent n'est qu'une *conséquence.*

Si, au lieu d'un liquide pur, on utilise une solution d'un corps capable de s'adsorber, le travail de l'opérateur qui étire la surface libre de la solution, et le travail de l'opérateur qui enfonce une lame paraffinée dans la solution, sont *allégés* du fait du travail d'adsorption recueilli si la transformation est effectuée réversiblement. Le travail contre la tension superficielle peut passer par exemple de 73 à 28 ergs/cm² ; le travail d'immersion de la paraffine dans l'eau pure (qui est d'environ 25 ergs/cm²), s'il est allégé d'autant, devient un travail positif que l'on peut *recevoir* lorsque l'on immerge la lame (qui tend alors à s'enfoncer spontanément). L'angle θ, d'obtus, devient aigu. On appelle, avec Harkins, p_1 la différence $\tau_{solution} - \tau_{solvant}$ (p_1 est l'homologue d'une pression superficielle) ; la méthode de la lame imparfaitement mouillable permet la détermination aisée de p_1 (travaux de Mme L. P. Guastalla, de H. L. Rosano).

***

On présente un appareil (« tensiomètre de mouillage ») utilisé pour l'étude des caractéristiques statiques du mouillage. Il est composé de deux balances de torsion distinctes, à lecture directe (deux spots apparaissent sur une même échelle), et permet de mesurer simultanément la tension superficielle (par la méthode de Wilhelmy) et la tension d'adhésion vis-à-vis d'une surface paraffinée par exemple (par la méthode de la lame justifiée plus haut). Dans l'eau pure, la lame mouillable est fortement happée, la lame paraffinée expulsée. Un produit « mouillant » incorporé à l'eau fait baisser la tension superficielle et fait monter la tension d'adhésion qu'il peut rendre positive. Les mesures sont faites à l'équilibre.

***

Le phénomène de mouillage apparaît souvent dans l'industrie comme un phénomène *dynamique*, et l'on peut se demander si les données statiques restent valables, ou si le mouillage

dynamique se fait dans des conditions de non-réversibilité. Pour lier les deux aspects du phénomène, on étudie la vitesse de pénétration des liquides dans des capillaires imparfaitement mouillables. La loi de WASHBURN, reconnue valable pour des tubes mouillables, est la loi de POISEUILLE appliquée à une colonne liquide de longueur variable ; la différence de pression entre les deux extrémités de la colonne est la somme de la pression hydrostatique à l'entrée du tube et de la succion capillaire ($2\,\gamma/r$) au niveau du ménisque. Remplaçant $2\,\gamma/r$ par $2\tau/r$, on examine la validité de la loi dans le cas de capillaires paraffinés intérieurement (travail de H. L. ROSANO). L'accord est bon pour l'eau pure, bon également pour des solutions mouillantes micellaires à l'avancée ; il ne l'est pas pour des solutions mouillantes non micellaires (appauvrissement dynamique de la région du ménisque « nourrie » trop lentement pendant la progression). Dans le cas de réseaux de micropores à grande surface adsorbante, il faut envisager aussi un épuisement à peu près définitif, par adsorption sur les parois, de la solution qui a pénétré dans les pores. Ainsi les conditions *statiques*, nécessaires pour caractériser un bon mouillant, ne sont pas toujours suffisantes : il faut aussi que les équilibres soient atteints rapidement, et que la concentration soit adaptée à l'aire adsorbante. Un test semi-empirique (ROSANO, LE PEINTRE, BAUDIER) permet l'étude directe de la pénétration dans un échantillon suspendu à l'une des balances du tensiomètre : le poids du liquide qui a pénétré dans les pores, en fonction du temps, se détermine en retranchant de la force totale mesurée l'effet de tension superficielle sur la périphérie de l'échantillon.

***

Le mouillage réversible d'un solide de type paraffinique, qui restitue les molécules adsorbées lorsqu'on le retire de la solution, est un cas extrême. A titre d'exemple, on indique un autre cas extrême : celui du verre et des solutions d'agents cationiques à longue chaîne. Une plaque de verre propre et mouillée se *démouille* lorsqu'on la plonge par un angle dans une solution de concentration convenable d'un agent cationique (fixation probable au verre des molécules, ionisées ou non, par leur extrémité chimiquement active). On montre, en suspendant une lame de verre et une lame mouillable au tensiomètre, que la lame de verre ainsi « démouillée » restitue des molécules à la solution quand on la replonge (diminution passagère de la tension superficielle), et reprend des molécules à la solution quand on la fait émerger à nouveau (augmentation passagère de la tension superficielle), bien qu'elle sorte sèche en apparence. Le long de la ligne de raccordement, la solution est en équilibre avec *trois* phases superficielles ; la phase adsorbée sur le verre sec est notablement *plus dense* que la phase adsorbée à l'interface verre-solution (travail en cours de L. TÉNÈBRE). Des mécanismes probablement analogues entrent en jeu dans la *flotation*.

BIBLIOGRAPHIE

HARKINS et CHENG. — *J.A.C.S.* (1921), **43**, p. 35.

WILHELMY. — *Ann. Physik* (1863), **119**, p. 177.

FOWKES et HARKINS. — *J.A.C.S.* (1940), **62**, p. 3377.

HARKINS et LŒSER. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, p. 556.

GUASTALLA (J. et L.). — *C. R. Ac. Sc.* (1948), **226**, p. 2054.

GUASTALLA (L.). — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **230**, p. 824.

GUASTALLA (J. et L.), ROSANO, LUZZATI et SARAGA. — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **231**, p. 220.

GUASTALLA (J.). — *J. Chim. Phys.* (1952), **49**, p. 250.

ROSANO (H. L.) et GUASTALLA (J.). — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **230**, p. 628.

ROSANO (H. L.). — *Mémor. Serv. Chim. de l'Etat* (1951), **36**, p. 309 et p. 437.

LE PEINTRE, ROSANO et BAUDIER. — *Travail et sécurité*, 1951, nº 1, p. 17.

GUASTALLA (J.), GUASTALLA (L.) et ROSANO (H. L.). — *Bull. ITERG*, 1952, nº 2, p. 60, et nº 3, p. 111.

Séance du 23 juin 1954

Jean UEBERSFELD. — **La résonance paramagnétique des radicaux libres.**

On sait que sous l'action d'un champ magnétique continu H_0 les sous-niveaux magnétiques d'un atome ou ion paramagnétique sont quantifiés.

Les diverses énergies permises pour les substances isotropes sont données par la formule :

$$W_{m\mu} = g\beta H_0 m + K m\mu + g_N \beta_N H_0 \mu \qquad (1)$$

m et μ sont les nombres quantiques magnétiques électroniques et nucléaires, β le magnétron de BOHR, β_N le magnétron nucléaire, g le facteur de LANDÉ de la structure considérée et g_N le facteur pour le noyau ; K a les dimensions d'une énergie.

Les raies de résonance paramagnétique sont définies par les règles de sélection :

$$\Delta m = 1 \qquad (2)$$
$$\Delta \mu = 0$$

Les fréquences de transition sont données par la relation :

$$h\nu_\mu = g\,\beta\,H_0 + K\mu \qquad (3)$$

Si i est le spin nucléaire de la substance, on aura $2\,i + 1$ raies de résonance (structure hyperfine).

Condition d'observabilité.

Les interactions spin-spin entre deux atomes paramagnétiques voisins conduisent à un élargissement des raies tel que la structure hyperfine n'est généralement pas observable pour les substances non « diluées magnétiquement » dans un corps diamagnétique.

On obtient dans ce cas une raie de résonance unique, assez large.

Avec des substances diluées (par exemple Mn^{++} dans Zn S, ou dans H_2O), on peut observer la structure hyperfine.

Les raies de résonance paramagnétique sont des raies d'absorption, car les niveaux sont sensiblement équipeuplés : pour les valeurs usuelles des champs magnétiques, les fréquences de transition sont dans le domaine radioélectrique et le quantum $h\nu_\mu$ est faible devant l'énergie d'agitation thermique.

Conditions expérimentales de l'appareillage de l'Ecole de Physique et de Chimie.

On étudie l'absorption d'une onde électromagnétique de fréquence fixe ν_0 (voisine de 9.200 MHz) par des corps paramagnétiques soumis à des champs magnétiques continus voisins de ceux vérifiant la relation (3) (3.000 œrsteds environ). Cette absorption est mesurée à l'aide d'un dispositif en pont de grande sensibilité.

Une modulation en basse fréquence du champ magnétique H_0 continu permet d'observer directement sur l'écran d'un oscillographe cathodique les raies de résonance (absorption en fonction du champ magnétique).

Résonance paramagnétique des radicaux libres.

Les raies de résonance des radicaux libres sont caractérisées par un facteur de LANDÉ égal à 2,00, une grande finesse due à un effet d'échange, et par suite une grande intensité (par rapport à celle donnée par un ion minéral de même susceptibilité classique).

C'est ce qui permet l'étude de faibles paramagnétismes radicaliques en présence de forts diamagnétismes, de paramagnétisme minéral (dû à des ions minéraux), et même de ferromagnétisme.

Nous avons utilisé cette méthode pour l'étude des faibles paramagnétismes créés par irradiation γ dans des plastiques, sucres, et amino-acides.

La structure hyperfine de la raie trouvée dans ce dernier cas est attribuable à l'interaction de l'électron célibataire du

radical libre créé par irradiation avec l'atome d'azote. Nous avons de même détecté dans des charbons de sucre et dans diverses houilles des raies attribuables soit à la présence d'un radical libre, soit à celles de défauts de structure. Des études sont en cours pour élucider ces points.

Signalons pour terminer, l'intérêt des structures hyperfines des radicaux libres.

Ces structures peuvent s'interpréter à l'aide d'une formule du type :

$$h\nu = g\,\beta\,H_0 + \Sigma\,K_\rho\,\mu_\rho$$

μ_ρ étant le nombre quantique magnétique du ρ^{me} noyau avec lequel interagit l'électron célibataire.

De la multiplicité de la structure hyperfine, on déduit des relations entre les K_ρ, relations qui permettent de chiffrer en quelque sorte l'interaction de l'électron célibataire avec chaque noyau.

Marc Lefort. — **Radiochimie des solutions aqueuses ; remarques particulières à l'action des rayons alpha.**

Les rayons alpha provoquent sur les solutions aqueuses des effets chimiques souvent différents quantitativement et même qualitativement de ceux des rayons X et gamma. En étudiant systématiquement la production d'hydrogène pour une vingtaine de solutions de nature les plus diverses, soumises aux rayons alpha du polonium, on a pu montrer que le rendement reste constant aux environs de 1,8 quels que soient la dose absorbée et le corps dissous. Par contre, les rendements de la production d'eau oxygénée sont variables et n'atteignent jamais celui de l'hydrogène. On discute plusieurs hypothèses susceptibles de rendre compte de ces résultats. *Un mémoire sera publié dans le Journal de Chimie Physique.*

RECHERCHES ÉLECTROCHIMIQUES SUR LE RUTHÉNIUM PAR LA MÉTHODE DES INDICATEURS RADIOACTIFS

I. — Processus anodiques

par M. A. EL GUEBELY et M. HAISSINSKY
(Institut du Radium, Paris)

Manuscrit reçu le 26-3-54

SOMMAIRE

L'oxydation anodique du sulfate de ruthénium trivalent 2.10^{-2} M en solution acide, qui va jusqu'à RuO_4, s'effectue, par étapes successives, en passant par les valences IV et VI et par la formation d'un colloïde intermédiaire qui serait un oxyde de Ru^{V}. L'apparition de chaque nouvel état de valence et les vitesses de formation et de disparition dépendent du potentiel appliqué à l'anode (or, palladium ou platine). Les mêmes processus s'effectuent dans l'ordre inverse par réduction sur une cathode en platine. Le sulfate de Ru^{VI} dismute en Ru^{IV} et RuO_4 volatil.

A l'échelle des indicateurs radioactifs, on a noté la formation d'un dépôt anodique de Rd-Ru caractérisé par un potentiel critique dont la valeur dépend de la nature de l'électrode : Au, Pt ou Pd. Ce dépôt est probablement équivalent au processus de formation de l'oxyde colloïdal en solution plus concentrée. Avec l'augmentation du potentiel anodique, le dépôt croît d'abord, puis brusquement diminue. On a pu montrer que la diminution correspond à la formation de RuO_4 qui s'échappe de la solution et se décompose sur des surfaces réductrices en donnant très probablement l'oxyde de ruthénium tétravalent.

Les propriétés électrochimiques du ruthénium sont encore très peu connues. La multiplicité de ses valences, depuis 0 (dans les carbonyles) jusqu'à VIII (dans RuO_4) en passant par toutes les intermédiaires, dont plusieurs sont instables, la tendance à la formation de complexes et à la dismutation, l'insuffisance des méthodes analytiques et les données souvent contradictoires qu'on trouve dans la littérature sur son comportement chimique, ont sans doute peu encouragé les électrochimistes à s'attaquer à ce sujet. A part les recherches intéressantes réalisées par Dwyer et ses collaborateurs (1) sur les complexes et les potentiels d'oxydo-réduction de Ru^{II}, Ru^{III} et Ru^{IV}, nous devons cependant signaler deux travaux récents, dont l'un sur le dépôt cathodique du ruthénium en solution de ses nitrososels, effectué par Griess (2), et l'autre sur les oxydo-réductions électrolytiques en milieu perchlorique, dû à Wehner et Hindman (3), sur lequel nous reviendrons plus loin.

Nous avons entrepris l'étude électrochimique du radio-ruthénium dans le cadre général des recherches effectuées dans notre laboratoire sur les conditions et le mécanisme de formation de dépôts électrolytiques en solution extrêmement diluée *(échelle des indicateurs radioactifs)*. Dès les premières expériences, il a paru évident que pour la compréhension des phénomènes qui se produisent à la cathode, il était nécessaire d'élucider les processus anodiques. C'est donc dans cette direction que nous avons orienté les premières recherches. Celles-ci nous ont conduit à envisager un certain mécanisme de réactions anodiques qui ne pouvait être confirmé et précisé que par une étude électrochimique à l'échelle macroscopique. Les résultats essentiels obtenus dans les deux domaines de concentration font l'objet du présent exposé. Le comportement cathodique du ruthénium est à l'étude. Nous nous limiterons à indiquer ici quelques résultats de réduction cathodique, complémentaires au comportement anodique.

Les expériences à l'échelle des indicateurs consistaient essentiellement à déterminer les potentiels critiques du dépôt dont la méthode, la technique et le mécanisme probable ont été déjà décrits et discutés à d'autres occasions (4) et qui seront donc ici brièvement rappelés seulement.

A l'échelle macroscopique, nous avons suivi les changements de valence en examinant les variations de coloration des solutions électrolysées et à l'aide de réactions analytiques d'oxydo-réduction.

1. — *Techniques expérimentales.* Le radio-ruthénium, produit de la fission de l'uranium et qui nous a été fourni par le Service des Isotopes de Chatillon, se trouvait en solution chlorhydrique et était un mélange de ^{103}Ru (42 j) et ^{106}Ru (1,0 a). Le premier isotope constitue 2,85 % des produits de fission ; il émet des rayons β et γ assez pénétrants. ^{106}Ru

(*) Nous tenons à remercier M. Fischer, du C.E.A. et son Service, pour les préparations de sources, et M. Fava, de Padoue, pour le chlorure de ruthénium très pur qu'il nous a procuré.

contribue pour 0,38 % de la fission et émet essentiellement des rayons γ. A ceux-ci est cependant associée une émission β d'énergie très élevée, due à ^{106}Rh ; ce nuclide a une période de 30 secondes et est formé par la désintégration de ^{106} Ru (5). On a donc une activité qui varie avec le temps d'une façon assez complexe, ce qui rend difficile d'évaluer, même approximativement, les quantités absolues de Rd-Ru utilisées dans nos expériences. D'autre part, parmi les produits de la fission figurent plusieurs isotopes inactifs de Ru, terminaisons de chaînes de fission (6), qui échappent complètement aux mesures. Des expériences sont en cours en vue d'établir éventuellement une méthode électrochimique d'une évaluation de Ru total. En nous basant sur les indications fournies par les Services de la Pile, nous allons admettre d'une manière un peu arbitraire et uniquement pour donner un ordre de grandeur, que nous avons opéré avec des solutions 10^{-10} M. Notons d'ailleurs que les résultats obtenus jusqu'ici ont été qualitativement les mêmes pour les solutions dont la radioactivité a varié dans un rapport 1 à 10, de même que pour des solutions fraîchement extraites de la pile ou âgées d'un an.

Toutes les expériences sur l'oxydation anodique ont été effectuées avec des solutions sulfuriques préparées par le procédé suivant : la solution chlorhydrique est chauffée avec H_2SO_4 concentré pendant une dizaine de minutes aux fumées blanches en éliminant ainsi complètement les ions Cl^- qui pourraient réduire RuO_4, produit ensuite. Après refroidissement, on dilue avec l'eau bi-distillée et on oxyde le ruthénium avec $KMnO_4$ dans un appareil à distillation tout en verre. Le tétroxyde RuO_4 ainsi formé et qui est volatil est entraîné par un courant d'air purifié et est absorbé successivement dans deux laveurs contenant H_2SO_4 concentré et refroidis à 0° C. Au bout de deux heures, l'opération est complète. On fait passer ensuite pendant une heure et demi un courant de SO_2 et on chasse l'excès du gaz par chauffage sur bain-marie en réduisant le volume à un tiers.

Le même procédé a été utilisé pour la préparation des solutions jaunes du sulfate de Ru^{III} 2.10^{-2} M à partir de $RuCl_3$ *soluble*. Les transformations chimiques ont été suivies dans ce cas par les variations de couleur, et l'état trivalent finalement obtenu a été confirmé analytiquement (7) : oxydation avec HNO_3 ou avec un courant modéré de Cl_2 à l'état tétravalent (solutions rouges) et nouvelle réduction de celui-ci avec $SnCl_2$ ou KI à l'état trivalent. Nous admettons que le Rd-Ru 10^{-10} M se trouve dans le même état par suite des opérations identiques.

Le dosage de ces solutions 10^{-2} M, additionnées de Rd-Ru d'activité connue, a été effectué en oxydant une partie aliquote par un procédé électrochimique qui sera décrit plus loin en RuO_4 et en réduisant celui-ci à Ru^{IV} par absorption dans une solution de HCl concentré à 0° C. On précipite ensuite, par addition de NaOH à chaud, $RuO(OH)_2$ qu'on sèche et qu'on calcine. On en mesure le poids et l'activité, laquelle rapportée à l'activité totale de la solution initiale permet de connaître la teneur de celle-ci en ruthénium.

La cellule électrolytique pour les expériences avec Rd-Ru est construite selon un modèle de F. Joliot (8) modifié. Elle est taillée dans un bloc de plexiglas et munie d'une ouverture circulaire sur l'une des faces verticales. On y applique l'électrode, feuille métallique de 1/100 mm. et serrée par un anneau métallique extérieur à une rondelle de caoutchouc qui est placée entre l'électrode et les bords de la fenêtre. En face de celle-ci, se trouve un compteur de Geiger-Muller connecté à un dispositif d'amplificateur (échelle de 100) du C.E.A., Saclay.

Le processus du dépôt est suivi en en mesurant périodiquement l'activité, due au rayonnement qui traverse l'électrode. On en soustrait l'activité due au rayonnement qui provient de la solution elle-même. L'activité initiale de celle-ci a été déterminée préalablement en en prélevant un petit volume qu'on pèse et qu'on porte à sec sur une lame métallique. Cette lame est fixée sur un support en plexiglas qui est placé devant le compteur dans des conditions géométriques identiques à celles qu'on réalise pour les mesures du dépôt sur l'électrode. Une correction est faite pour la diffusion arrière.

Pour l'étude électrochimique des solutions 2.10^{-2} M on a utilisé simplement un petit becher en pyrex couvert d'un bouchon en polyvinyle à travers lequel on a ménagé des trous pour le passage des tiges des électrodes, du siphon électrolytique et d'un agitateur en verre.

Toutes les mesures des potentiels des électrodes sont effectuées par la méthode classique d'opposition par rapport à une électrode de calomel saturée ; les valeurs données par la suite sont relatives, sauf indication contraire, à cette électrode.

Solutions de Ru^{III} 10^{-2} *M.* — En soumettant une solution jaune de sulfate de Ru^{III} 2.10^{-2} M, H_2SO_4 M pendant quelques heures à l'électrolyse et en maintenant le potentiel de l'anode (en or) au-dessous de $E_a = +1,0$ v. relativement à l'électrode de calomel saturée, on n'observe aucun changement de couleur ni dépôt sur l'une ou l'autre des électrodes. A partir de $E_a = 1,0$ v., la solution se colore graduellement en rouge brun et d'autant plus rapidement que le potentiel est plus élevé. Le changement de couleur correspond à la formation de Ru^{IV},

comme nous avons pu le vérifier à l'aide de divers réducteurs : KI, $SnCl_2$ et SO_2. Ceux-ci ramènent la solution à sa couleur jaune initiale. La même solution rouge est obtenue à partir de la solution jaune par HNO_3 concentré ou par un courant modéré, non prolongé de Cl_2, si la concentration de H_2SO_4 est supérieure à la normalité (en solution peu acide l'oxydation par le chlore va jusqu'à Ru^{VIII}).

La solution rouge ne change pas de couleur, même après sept jours d'électrolyse, si l'anode est maintenue au potentiel indiqué. Par contre, à + 1,07 v., elle se colore lentement en brun-noir et prend après 24 heures un aspect nettement colloïdal. A + 1,2 v., le changement de couleur est plus rapide et après un certain temps, l'extrémité du syphon électrolytique qui plonge dans la solution, la tige de l'anode qui se trouve hors de celle-ci et le bouchon de polyvinyle se couvrent d'un dépôt noir.

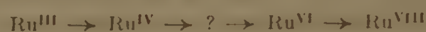
Le même phénomène se produit, mais dans des conditions un peu différentes, lors de l'électrolyse de solutions de sulfate de Ru^{III} à un potentiel anodique voisin de 1,4 v. Après s'être colorée en rouge (Ru^{IV}), puis en noir colloïdal, la solution devient de nouveau limpide et prend la teinte verte caractéristique du sulfate de ruthényl héxavalent. En coupant alors le courant, elle se colore de nouveau lentement en rouge, tandis que des objets voisins *à distance*, se couvrent d'un dépôt noir. Il a été facile de montrer que celui-ci provient de RuO_4 volatil, qui au contact de surfaces solides réductrices se décompose en donnant l'oxyde RuO_2.

Il semble donc que le ruthénium hexavalent dismute en solution acide, en l'absence de courant, en ions de Ru tétravalent (coloration rouge de la solution) et Ru^{VIII} qui, sous forme de RuO_4, échappe en partie de la solution.

La dismutation $2\ Ru^{VI} \leftrightharpoons Ru^{IV} + Ru^{VIII}$ a été déjà admise par MARTIN (9) par suite de certaines observations chimiques moins directes, sur le comportement du sulfate de ruthényle, auquel il attribue la composition $RuO_2(SO_4)_2^{--}$.

A + 1,5 v., on observe un nouveau virage de la solution, du vert en jaune ; le dépôt noir sur le polyvinyle devient de plus en plus abondant jusqu'à la décoloration complète de la solution. Celle-ci a alors perdu tout son ruthénium comme nous l'avons constaté à l'aide de la thiourée (7), réactif très sensible de cet élément. L'oxydation totale en RuO_4 a été confirmée par la suite au cours des expériences de préparation électrolytique de ce composé qui seront décrites plus loin. Il est probable que l'oxydation de la forme colloïdale en RuO_4, manifestée par l'apparition de RuO_2 en dehors de la solution, aux potentiels plus bas, s'effectue également en passant par Ru^{VI}, bien que nous n'ayons pas observé alors la coloration en vert. La vitesse de dismutation de Ru^{VI} est sans doute plus grande que celle de sa formation à ces potentiels.

Nous n'avons jamais observé la formation d'un dépôt visible sur l'anode. D'autre part, en séparant les deux électrodes par un diaphragme de verre fritté, nous avons vérifié que tous les changements décrits correspondent effectivement à des processus anodiques, bien qu'ils se produisent aussi en l'absence d'un diaphragme. Leur succession est qualitativement la même sur des anodes de Au, Pt et Pd. On peut donc en conclure que sous l'action du courant, on a successivement les transformations :



$$Ru^{III} \rightarrow Ru^{IV} \rightarrow ? \rightarrow Ru^{VI} \rightarrow Ru^{VIII}$$

On peut alors supposer que le colloïde noir corresponde à Ru^{V} qui serait, d'après les conditions de sa formation, un peroxyde Ru_2O_5. On ne connaît jusqu'ici qu'un seul composé de Ru^{V}, le fluorure, très instable. Nous n'avons pas essayé d'établir la composition exacte du composé noir, étant donnée la difficulté de l'obtenir à l'état pur : il se trouve toujours mélangé soit avec Ru^{IV} soit avec les ions RuO_2^{++}, sinon avec les deux. Il sédimente mal par centrifugation. Nous avons cependant pu mettre en évidence ses caractères communs avec d'autres peroxydes anodiques (*) et le différencier ainsi de RuO_2, préparé chimiquement, à l'aide des expériences suivantes :

1° la solution qui le contient réagit rapidement avec H_2O_2 en devenant limpide et rouge-brun ou rouge-violet. RuO_2 ne réagit pas avec ce réactif ;

2° elle subit la même transformation avec HNO_3 à froid, tandis que RuO_2, fraîchement préparé, est attaqué seulement à l'ébullition et lentement ;

3° les deux composés sont réduits par KI à Ru^{III} avec dissolution, mais la quantité d'iode immédiatement libérée semble être bien plus importante avec le « peroxyde ».

En laissant la solution colloïdale au repos pendant quelques jours, il se forme sur le fond du récipient un dépôt noir qui présente alors les caractères de RuO_2. Il est à présumer que celui-ci se soit formé par décomposition lente de l'oxyde pentavalent.

La succession des valences III → VIII peut être réalisée en sens inverse par réduction cathodique. En soumettant à l'électrolyse une solution jaune de

(*) On ne peut pas exclure tout à fait la possibilité qu'il s'agisse d'une solution solide d'oxydes de Ru^{VI} et Ru^{IV} ou d'un ruthénate de ruthénium. Mais l'hypothèse d'un oxyde de Ru^{V} paraît plus simple et plus probable.

RuO_4 dans H_2SO_4 N avec une cathode en Au ou Pt maintenue au potentiel — 0,2 v., elle devient verte (Ru^{VI}) ; à un potentiel plus négatif, par exemple à — 0,7 v., apparaît le colloïde noir (Ru^{V} ?), lequel disparaît après une électrolyse prolongée pour donner une solution limpide, d'abord rouge (Ru^{IV}), puis jaune (Ru^{III}) et verte (mélange de Ru^{III} et Ru^{II} ?) [1] et, finalement, après 6 heures, incolore. Le test à la thiourée montre que le ruthénium n'a pas disparu de cette solution (le dépôt cathodique étant très faible), mais nous n'avons pas essayé de déterminer son état de valence final, qui serait probablement inférieur à III.

En nous limitant aux valences supérieures, nos expériences ont permis d'établir la suite remarquable des changements électrolytiques en milieu sulfurique des valences de Ru dans les deux sens :

$$\left.\begin{matrix}\text{oxydation}\\ \text{anodique}\end{matrix}\right\} Ru^{III} \leftrightarrows Ru^{IV} \leftrightarrows \underset{?}{Ru^{V}} \leftrightarrows Ru^{VI} \leftrightarrows Ru^{VIII} \left\{\begin{matrix}\text{réduction}\\ \text{cathodique}\end{matrix}\right.$$

Nous n'avons pas essayé de déterminer les potentiels d'oxydo-réduction des divers états de valence du ruthénium. Il est intéressant cependant de noter que le potentiel anodique auquel apparaît Ru^{VIII} (vers 1,45 v. par rapport à l'électrode d'hydrogène) coïncide approximativement avec le potentiel d'oxydo-réduction que WEHNER et HINDMAN indiquent [3] pour le couple Ru^{IV}/Ru^{VIII} en milieu perchlorique dans le travail déjà cité. Ces auteurs l'ont déterminé à l'aide des courbes : nombre de faradays utilisés pour l'oxydation partielle du Ru^{IV} ou la réduction partielle de Ru^{VIII}/potentiel mesuré en absence de courant. Il est difficile cependant d'en conclure sur la *nature* du couple auquel le potentiel est redevable. Il n'est pas exclu qu'en solution perchlorique également, les transitions $Ru^{VIII} \leftrightarrows Ru^{IV}$ se produisent en passant par des valences intermédiaires, et ceci d'autant plus que les auteurs eux-mêmes admettent d'après l'allure des courbes la possibilité que les solutions contiennent « un mélange de diverses espèces qui ne sont pas en équilibre rapide ».

Pour le couple Ru^{III}/Ru^{IV}, WEHNER et HINDMAN n'ont pas trouvé par la même méthode de valeurs reproductibles. Il semble que celles-ci soient moins positives que le potentiel auquel nous avons observé l'oxydation de Ru^{III} en Ru^{IV}. La différence éventuelle pourrait être due à la réduction de $HClO_4$ par les états de valence inférieurs de Ru, qui a été constatée par ces auteurs. Le potentiel d'équilibre de ce couple en solution chlorhydrique extrapolé à la concentration zéro de HCl, est d'après BACKHOUSE et DWYER [1], $E_h = + 0,96$ v.

Du point de vue pratique, nous avons tiré profit de l'oxydation anodique de Ru^{III} jusqu'à la valence maximum pour mettre au point une méthode de préparation et de purification de composés de cet élément sans introduction de réactifs. A ces fins, nous avons électrolysé une solution acide de sulfate de Ru^{III} contenant du radio-ruthénium dans un appareil tout en verre entre une lame en or fonctionnant comme anode et un fil de Pt qui était la cathode (fig. 1). Avec un courant de 3 à 4 mA/cm² les ions de Ru^{III} sont oxydés jusqu'au RuO_4. Celui-ci est entraîné par un courant d'air purifié, et absorbé dans deux laveurs en série refroidis à 0° C et contenant un réactif approprié. Dans l'eau pure on recueille le tetroxyde lui-même, dans une solution de NaOH il se forme le ruthénate ; dans une solution de HCl Ru^{IV}; si celle-ci est saturée de SO_2, Ru^{III} etc.

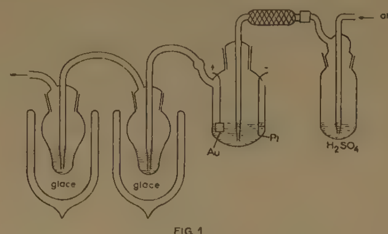


FIG. 1

Solutions 10^{-10} *M (radio-ruthénium)*. — Contrairement à ce que nous avons constaté pour les solutions relativement concentrées, l'électrolyse des solutions sulfuriques de Rd-Ru extrait de la pile conduit à la formation d'un dépôt anodique dont l'importance varie avec le potentiel de l'électrode, la nature de celle-ci et la durée d'électrolyse. Comme dans le cas de la plupart des autres radioéléments déposés à la cathode ou à l'anode, le dépôt est caractérisé par un potentiel critique correspondant au début de sa formation en quantité mesurable. Il se distingue cependant par l'extrême lenteur du processus de sa formation. La répartition d'équilibre d'un radio-élément déposable entre la solution (sous forme d'ions) et l'électrode (sous forme d'un dépôt) est généralement atteinte en quelques heures, 15 à 20 heures au maximum. Ce même équilibre est apparemment obtenu pour le dépôt anodique de Rd-Ru après une durée de plusieurs jours. Nous étions parfois obligés de maintenir le potentiel de l'anode constant pendant 15 jours avant que l'activité déposée n'augmente plus.

Plus importante encore est l'anomalie que présentent les courbes : quantité déposée à l'équilibre/potentiel de l'anode. Ces courbes ont normalement une forme en S dont la tangente au point d'inflexion permet de définir un potentiel critique. Ce type de courbes a été obtenu pour les dépôts cathodiques avec des isotopes radioactifs de Bi, Pb, Po, Pa, Tc

Zn, etc. et pour les dépôts anodiques de Pb, Po et Pa.

La figure 2 montre qu'il n'en est pas ainsi pour le dépôt anodique de Rd-Ru. Le dépôt est bien caractérisé par un potentiel critique dont la valeur dépend de la nature de l'anode : 1,07 pour l'or, 1,01 pour Pd et 0,74 v. pour Pt. La montée brusque du dépôt n'est cependant pas suivie d'un palier presque horizontal, mais d'une branche descendante qui correspond à une diminution du dépôt aux potentiels élevés. D'autre part, les courbes qui expriment les quantités déposées en fonction du temps de l'électrolyse pour un potentiel donné, n'ont pas non plus une allure régulière correspondant à une équation cinétique de premier ordre qui a été établie par Joliot ([8]) pour le dépôt cathodique de Po et qui a été retrouvée ensuite pour le dépôt anodique de cet élément et pour d'autres dépôts radioactifs. Les écarts entre les courbes expérimentales et l'équation théorique sont particulièrement prononcés pour les potentiels situés au-delà du dépôt maximum.

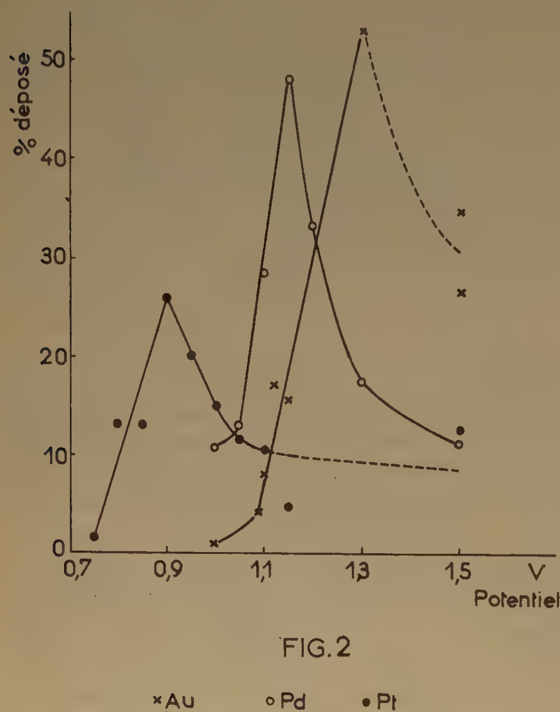


FIG. 2

Le dépôt maximum obtenu dans les conditions de nos expériences est de 53 % sur Au, à 1,3 v.; 48 % sur Pd à 1,15v et 26 % sur Pt à 0,9v. Mais la quantité maximum déposable semble diminuer avec l'augmentation de la concentration initiale de Rd-Ru. Ayant utilisé une solution dix fois plus concentrée que celle qui nous a servi aux expériences décrites plus haut, nous n'avons obtenu à 1,3 v. que 13,5 % sur une anode en or. Par contre, la variation de l'acidité entre 0,1 N et N est sans influence sur l'allure des phénomènes. Ceux-ci sont généralement bien reproductibles. Nous avons pu, en particulier, constater que la diminution du dépôt après le maximum, n'est pas due à un changement de l'état de surface de l'anode. En effet, si après avoir obtenu un faible dépôt sur une anode d'or à 1,5 v. on transvase la solution dans une autre cellule électrolytique et qu'on effectue un nouveau dépôt sur une électrode fraîche à 1,3 v. la quantité déposée est encore très faible, de l'ordre de 25 %, relativement au dépôt qu'on obtient au même potentiel avec une solution fraîche.

Il est donc évident que l'anomalie est due à un changement quelconque survenu dans la solution. La nature de celui-ci est devenue claire, lorsque nous avons essayé d'établir le bilan du radio-ruthénium à la fin de l'électrolyse. Aux potentiels de dépôt maximum ou au-dessous de celui-ci, la somme de Rd-Ru déposé et resté en solution est toujours égale au radio-ruthénium initial, compte tenu de la décroissance radioactive et aux erreurs de mesure près. Par contre, au-delà du maximum on constate un déficit plus ou moins important, une partie de l'activité initiale ayant « disparu ». Cette perte laissait supposer qu'on ait une formation de RuO_4 volatil. Mais une tentative de recueillir le tétroxyde par entraînement avec un courant gazeux et à l'aide d'un dispositif analogue à celui de la figure 1 a donné un résultat négatif. Nous avons finalement retrouvé la perte en partie sur les parois de la cellule électrolytique et surtout sur la rondelle de caoutchouc placée entre l'anode et l'anneau métallique et qui sert à fixer celle-ci à la fenêtre de la cellule. D'après le comportement de ce radio-ruthénium vis-à-vis de divers acides concentrés, il semble qu'il se trouve sous la forme d'hydroxyde ou d'oxyde de Ru^{IV}.

L'ensemble de ces observations rend vraisemblable l'hypothèse que l'oxydation anodique du sulfate de ruthénium à l'échelle des indicateurs se produise essentiellement par une suite d'étapes analogues à celles qui ont été établies à l'échelle macroscopique, mais que deux seulement de celles-ci se révèlent expérimentalement. En effet, la transition $Ru^{III} \rightarrow Ru^{IV}$ à une concentration de l'ordre de 10^{-10} M ne saurait être mise en évidence, puisqu'il s'agit d'une oxydation en phase liquide avec production d'ions solubles. Par contre, le dépôt anodique qui se produit à cette concentration pourrait être équivalent à la formation du peroxyde noir colloïdal à l'échelle

macroscopique. A l'état de traces, il se fixerait à l'anode, pour un potentiel favorable donné, en proportions d'autant plus importantes que sa quantité est plus faible. Avec l'augmentation du potentiel, augmenterait la probabilité de l'oxydation en RuO_4 soit directement soit par l'intermédiaire de Ru^{VI}. On a alors une forte diminution du dépôt, non compensée par un enrichissement équivalent de la solution, par suite de la volatilité et l'instabilité du tétroxyde. Le fait qu'on ne peut pas entraîner celui-ci à l'échelle des indicateurs par un courant gazeux hors de la solution est sans doute dû à l'extrême lenteur de sa formation électrochimique qui empêche une accumulation suffisante pour être entraîné avant sa décomposition. Il est également possible que l'instabilité de RuO_4 soit plus grande à l'état de traces.

Les potentiels critiques du dépôt correspondraient ainsi à la formation du peroxyde et la descente brusque de la courbe du dépôt après le maximum, à sa transformation en RuO_4. Les deux processus dépendraient de la nature de l'anode, les potentiels critiques de dépôt, les quantités maxima déposables et les potentiels de formation de RuO_4 se suivant dans l'ordre : Au > Pd > Pt.

Ainsi, bien que les processus électrochimiques élémentaires soient très probablement les mêmes à l'échelle macroscopique et en solution extrêmement diluée, leurs manifestations détectables sont nettement différentes dans les deux cas : formation du peroxyde à l'état dispersé en solution concentrée et dépôt anodique à l'échelle des indicateurs, possibilité de transport de RuO_4 dans le premier cas et décomposition de celui-ci *in situ* dans le second. L'étude cathodique permettra sans doute de mieux préciser nos conclusions.

Ce travail à été effectué avec l'aide matérielle du Commissariat à l'Energie Atomique que nous tenons à remercier.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Backhouse et F. Dwyer. — *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 1950, **83**, 138, 1461.
F. Dwyer. — *Ibid.*, 134.

(2) J. Griess. — *J. Electrochem. Soc.*, 1953, **10**, 429.
M. Lietzke et J. Griess. — *Ibid.*, 434.

(3) P. Wehner et J. Hindman. — *J.A.C.S.*, 1950, **72**, 3911.

(4) M. Haïssinsky. — *Electrochimie des substances radioactives, Actualités scient.*, Hermann, Paris, 1946, n° 1009.
M. Haïssinsky. — *Experientia*, 1952, **8**, 125.
A. Coche. — *J. Chim. phys.*, 1951, **48**, 135 ; 1952, **49**, C. 110.

(5) W. Hardwick. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1072.

(6) C. Coryell et N. Sugarman. — *Radiochemical Studies : The Fission products*, 1951, III, 1998 ; Nat. Nucl. Energy Series, New-York.

(7) D. Deford. — *Thèse Kansas*, 1948, 1504.

(8) F. Joliot. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27**, 119.

(9) F. Martin. — *J. Chem. Soc. London*, 1952, 3055

DÉPOT DE BISMUTH EN SOLUTION DE 10^{-3} A 10^{-10} N SUR UNE CATHODE DE MERCURE

par A. S. GHOSH-MAZUMDAR et M. HAISSINSKY
Institut du Radium, Paris

Manuscrit reçu le 27-4-54

SOMMAIRE

Les courbes du dépôt de Bi sur Hg, en solution extrêmement diluée, en fonction du potentiel cathodique, présentent, au potentiel critique, une montée très brusque, pratiquement verticale, contrairement au comportement sur une électrode solide, dont l'hétérogénéité de la surface est la cause d'une inclinaison notable des courbes. La décharge en solution diluée est liée à une sous-tension qui diminue avec l'augmentation de la concentration de Bi^{+++} ; elle est pratiquement nulle en solution normale.

Les travaux effectués dans notre laboratoire depuis plusieurs années ont, par des procédés différents, nettement mis en évidence [1], le rôle essentiel de la nature de l'électrode et de l'hétérogénéité de la surface dans les phénomènes électrolytiques que l'on observe en solution extrêmement diluée (échelle des indicateurs radioactifs). Dans ces recherches, on a plus particulièrement examiné l'influence de ces facteurs sur les potentiels critiques de dépôt que l'on obtient à l'aide des courbes potentiel/vitesse de dépôt, ou potentiel/quantité déposée à l'équilibre. L'un de nous a notamment suggéré [2] que la pente de ces dernières courbes mesure les différences énergétiques entre les points les plus actifs (du point de vue thermodynamique) de la surface et les points les moins actifs. Ces pentes correspondent le plus souvent à des variations qui sont de l'ordre de 0,1 à 0,3 volt.

Si cette interprétation est correcte, on devrait s'attendre à ce que le dépôt sur une électrode homogène, par exemple sur le mercure liquide, ait une allure tout différente : tant que l'énergie fournie par le courant n'est pas suffisante pour décharger les ions et les passer dans le volume de la phase métallique, il n'y aurait pratiquement aucun dépôt ; lorsque cette énergie est atteinte, on aurait un dépôt total. En d'autres termes, au lieu d'avoir comme habituellement une courbe en S plus ou moins inclinée, on aurait au potentiel critique une droite verticale correspondant à un processus «tout ou rien». Cette conclusion est naturellement valable seulement si des phénomènes de saturation ne se produisent pas, phénomènes peu probables à l'échelle des indicateurs où l'on peut facilement réaliser des rapports de l'ordre de 10^{10} à 10^{12} entre les masses de l'électrode et du dépôt.

Le dépôt sur mercure des isotopes de Bi, dont l'électrolyse avec diverses électrodes solides a été déjà étudiée dans un large domaine de concentration, se prête bien à cette vérification de la théorie. Le bismuth ne forme pas spontanément d'amalgame, et nous avons vérifié que même à la concentration 10^{-10} N, son dépôt spontané sur Hg est pratiquement nul. L'amalgame peut être formé par électrolyse et détruit par agitation avec un acide.

Nous avons opéré en solution de HNO_3 0,6 N avec le radium E à la concentration 10^{-10} N et avec un mélange des nitrates de Bi inactif + RaE aux concentrations 10^{-3} et 10^{-6} N. Le radium E a été préparé et purifié par extraction avec la dithizone [3], suivie d'une électrolyse sur platine en milieu tartro-nitrique [4]. Chaque expérience a été effectuée sur 5 cm^3 de solution, contenus dans un petit bécher au fond duquel se trouvaient 20 gr environ de Hg bidistillé. L'anode était un mince fil de platine. La solution et le mercure ont été agités modérément (500 t/m environ) à l'aide d'une hélice en verre plongeant dans le métal liquide. La vitesse du dépôt dépend de la vitesse d'agitation, tandis que les quantités déposées à l'équilibre, pour un potentiel cathodique donné, en sont indépendantes, comme nous l'avons vérifié. Nous avons toutefois évité des agitations trop fortes qui rendent difficile le maintien du potentiel à une valeur constante. Cette constance a été réalisée par le procédé protentiométrique habituel par rapport à une électrode de calomel saturée.

Le dosage radioactif des solutions avant et après le dépôt s'effectuait par la méthode des gouttes à l'aide d'un compteur de GEIGER et MULLER et d'une échelle cent du C. E. A. (*). Les quantités déposées ont été déterminées par différence.

(*) Nous remercions vivement M. le Haut-Commissaire et le Service Electrique du C. E. A. pour l'appareillage électronique mis à notre disposition.

Celles-ci sont indiquées, en fonction du potentiel de la cathode, sur les courbes A et B de la figure 1, relatives aux concentrations 10^{-10} et 10^{-6} N. La courbe C de la même figure est tracée d'après les données de COCHE (1) sur le dépôt de RaE 10^{-8} N

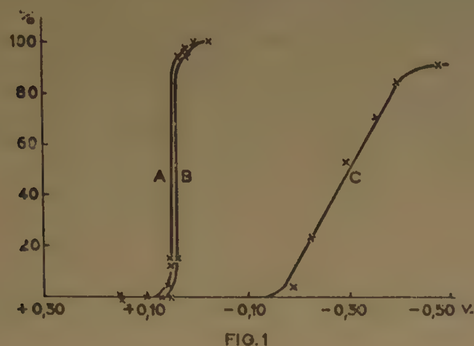


FIG. 1

sur or. On voit que le comportement du dépôt sur mercure est effectivement celui qui a été prévu et qui contraste nettement avec la courbe relative à une cathode en or. Les très faibles écarts de la verticale en bas et en haut des courbes A et B sont inévitables par suite des fluctuations statistiques autour de l'énergie moyenne des ions en solution et des atomes dans la phase métallique.

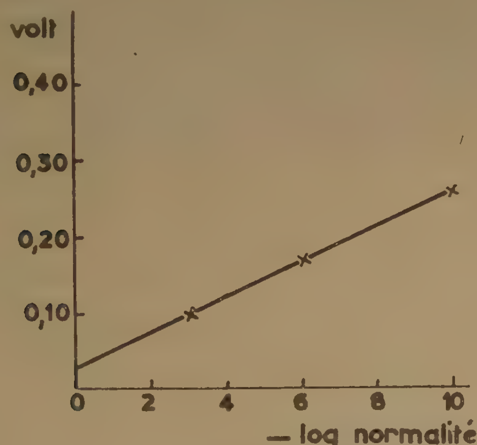


FIG. 2

La comparaison des potentiels critiques expérimentaux dont nous avons étendu la mesure jusqu'à la concentration 10^{-3} N, avec les valeurs que l'on calcule à l'aide de l'équation électrochimique de NERNST à partir du potentiel normal de bismuth fait ressortir une sous-tension (**) du dépôt sur mercure qui diminue avec l'augmentation de la concentration :

Concentration	1	10^{-3}	10^{-6}	10^{-10} N
Potentiel mesuré	—	0,265	0,285	0,295 v.
Potentiel calculé .... (par rapport à l'électrode d'hydrogène).	0,226	0,168	0,110	0,033 v.

Dans la figure 2, on a porté la sous-tension en fonction du log de la concentration de Bi^{+++}. On voit que les points expérimentaux s'alignent sur une droite qui coupe l'axe des ordonnées légèrement au-dessus de l'origine : à la concentration normale, les ions Bi^{+++} se déchargent sur le mercure pratiquement au potentiel réversible de l'électrode Bi/Bi^{+++}. A toutes les concentrations auxquelles nous avons opéré, le dépôt se redissout dans l'acide si l'on coupe le courant d'électrolyse, avec une vitesse qui dépend de l'agitation.

La courbe du dépôt en solution 10^{-3} N est donnée dans la figure 3, où les pourcentages déposés (ordonnées à gauche) sont indiqués par des cercles.

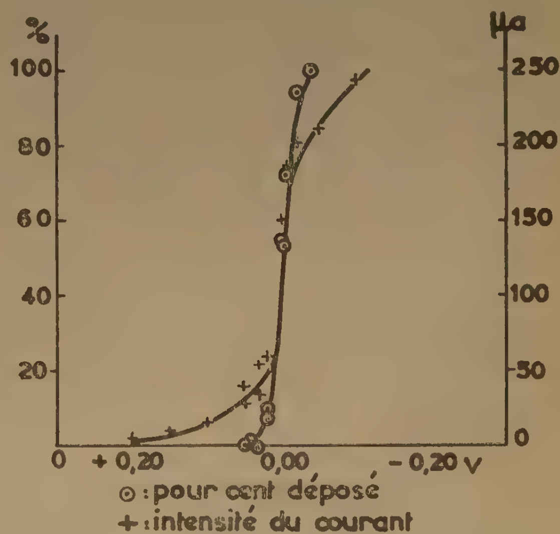


FIG. 3

A cette concentration, tant qu'il n'y a pas de décharge d'hydrogène, le courant électrolytique est transporté essentiellement par les ions Bi^{+++}. Il nous a paru alors intéressant de comparer la courbe du dépôt avec la courbe potentiel/courant que l'on obtient en électrolyse ordinaire. Les densités de courant mesurées à l'aide d'un microampèromètre pour

(**) Ce terme se rapporte ici aux systèmes *en équilibre*, bien que le plus souvent on parle de sur- et sous-tension dans des phénomènes cinétiques.

divers potentiels sont indiquées dans la même figure par des croix (ordonnées à droite). On voit que le point d'inflexion des deux courbes est pratiquement le même. Cette coïncidence, du moins approximative, a été déjà plusieurs fois constatée pour l'électrolyse à l'échelle des indicateurs [5]. Le potentiel critique ainsi mesuré est très proche du potentiel de demi-onde trouvé par LINGANE [6] pour la décharge de Bi^{+++} $2,5.10^{-3}$ M sur une électrode à *gouttes* de mercure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Voir par exemple M. HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1946, **43,** 21 ; *Experientia*, 1952, **8,** 125.
A. COCHE. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49,** C 110 ; 1951, **48,** 135.
(2) M. HAISSINSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47,** 79.
(3) G. BOUISSIÈRES et C. FERRADINI. — *Anal. Chim. Acta*, 1950, **4,** 610.
(4) M. HAISSINSKY, S. ROSENBLUM et R. WALEN. — *J. Phys.*, 1939, **10,** 355.
(5) F. JOLIOT. — *J. Chim. Phys.*, 1930, **27,** 119 ; A. COCHE. — *Loc. cit.*
(6) J. LINGANE. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1943, **15,** 585.

CALCUL DE LA TENSION SUPERFICIELLE EN DEHORS DE L'ÉQUILIBRE

par RAYMOND DEFAY
(Université de Bruxelles)

Manuscrit reçu le 27-4-54

RÉSUMÉ

Ce travail répond à la question suivante : calculer *a priori* la tension superficielle d'une solution de composition donnée surmontée d'une couche de composition donnée, celle-ci pouvant être ou non en équilibre avec cette solution. Pour résoudre ce problème, on recherche la relation qui unit les potentiels chimiques dans la couche aux potentiels chimiques dans la solution, lorsque la couche est en équilibre mécanique avec la solution sans être pour cela en équilibre d'adsorption.

Cette relation, trouvée dans le modèle continu, est transposée de manière approximative dans le modèle de la couche monomoléculaire, ce qui permet d'utiliser les valeurs des potentiels chimiques données pour ce modèle par la mécanique statistique. Le problème posé est résolu dans les cas suivants :

1° solutions régulières avec, comme cas particulier, les solutions parfaites ;

2° solutions athermiques de molécules de dimensions différentes, se disposant à plat dans la couche superficielle ;

3° même cas, mais avec chaleur de mélange.

Dans le cas particulier où la couche a la composition qui correspond à l'équilibre d'adsorption, l'expression de la tension superficielle se confond avec les expressions connues de la tension superficielle statique.

1. Introduction.

La mécanique statistique permet, par l'emploi de modèles moléculaires plus ou moins perfectionnés, de calculer, *a priori, la tension superficielle statique* ou d'équilibre d'une solution de composition donnée. Ce calcul a été réussi pour les solutions parfaites par SCHUCHOWITSKY (1) et par BELTON et EVANS (2). Le cas des solutions régulières a été traité par SCHUCHOWITSKY (1) et par GUGGENHEIM (3). L'imperfection du modèle « monocouche », c'est-à-dire du modèle d'adsorption en couche monomoléculaire, a été discutée par DEFAY et PRIGOGINE (4) et par ONO (5) qui a développé le modèle à une infinité de sous-couches. PRIGOGINE (6) a étendu le modèle monocouche au cas des molécules de dimensions et orientations différentes et, avec ses collaborateurs SAROLÉA (7) et MARÉCHAL (8), étudié le rôle de la flexibilité des molécules.

Une autre ligne de pensée, qui remonte aux travaux de VAN DER WAALS (9) et de GERRIT BAKKER (10, 11, 12) sur les couches superficielles réalisant une transition continue entre les deux phases, a donné lieu, ces dernières années, à de nouvelles recherches, notamment par TOLMAN (13), KIRKWOOD et BUFF (14), HILL (15) et HARASIMA (16).

Vis-à-vis de ce développement rapide de l'étude de la tension superficielle statique, le calcul de la *tension superficielle dynamique* est resté fort en retard. RICE (17) en 1927 indique un mode de calcul de cette tension qui suppose la réversibilité des extensions brusques de la surface. Cette méthode semble correcte pour le calcul de ce que nous appellerons la *tension superficielle dynamique pure*, c'est-à-dire la tension d'une surface toute fraîchement créée et dont la composition est identique à celle du liquide sous-jacent (*). La méthode de RICE ne permet de calculer cette tension qu'en fonction de la tension superficielle statique de la même solution : c'est la raison pour laquelle cet auteur n'a pas pu pousser très loin, à cette époque, les calculs basés sur sa méthode.

Suivant une autre pensée poursuivie depuis 1929, on peut montrer [cf. DEFAY (18)] la possibilité de traiter les systèmes non en équilibre dans le « modèle surface » où tout est rapporté à une surface de division de GIBBS. En appliquant le modèle surface à la surface de division qui annule les adsorptions gibbsiennes Γ_A et Γ_B des deux constituants A et B de la solution et en utilisant l'expression de SCHUCHOWITSKY et GUGGENHEIM de l'énergie libre du modèle monocouche, PRIGOGINE et DEFAY (19) établissent la formule :

$$\sigma_{dyn} = N_A^l \sigma_A + N_B^l \sigma_B - \frac{\alpha m}{\omega} N^1{}_A N^1{}_B \quad (1)$$

(*) Il s'agit ici de la composition exprimée, par exemple, en titre molaire (mole fraction) ou en titre massique. La couche « de même composition » doit être considérée comme une portion de liquide sous-jacent venue brusquement à la surface et où le phénomène d'adsorption, qui est relativement lent, n'a pas encore eu le temps de modifier le titre des divers constituants.

qui donne la tension superficielle dynamique pure σ_{dyn} des solutions régulières. Dans cette formule, N_A^l désigne le titre molaire du constituant A dans le liquide, σ_A la tension superficielle du corps A pur, α le coefficient habituel des solutions régulières, ω l'encombrement superficiel par mole. Nous rappellerons plus loin [cf. formule (8)] la définition de m.

A cette première démonstration de la formule (1), il manque la justification du choix de la surface de division, car ce choix ne semble pas entièrement arbitraire en dehors de l'équilibre. Une démonstration à l'abri de ce reproche a été établie par DEFAY [20] dans le « modèle feuilleté » (cf. DEFAY et PRIGOGINE [21]).

On peut montrer d'autre part (voir plus loin) qu'en utilisant la valeur de σ statique de SCHUCHOWITSKY et GUGGENHEIM et en appliquant la méthode de RICE, on retrouve, après un calcul assez long, la formule (1) ci-dessus. Cette formule est donc retrouvée par des méthodes assez différentes, ce qui confirme la possibilité d'un calcul simple de la tension superficielle dynamique pure.

Mais à côté de ce cas, où la couche a la même composition que la solution, il y a les cas, beaucoup plus nombreux, des *tensions superficielles dynamiques intermédiaires* qui représentent toutes les valeurs que prend la tension superficielle d'une solution au cours du vieillissement de sa surface, depuis la valeur dynamique pure jusqu'à la valeur statique.

Pour ces cas intermédiaires, il manquait jusqu'ici une méthode de calcul répondant au problème suivant : « *calculer la tension superficielle d'une solution de composition donnée surmontée d'une couche de composition donnée* ».

Résoudre ce problème est le but du présent travail.

2. Rappel de thermodynamique.

Notations :

σ = tension superficielle ; Ω = aire de la surface ; p = pression ; V = volume du système ; T = température absolue ; dQ = chaleur reçue par le système ; dQ' = chaleur non compensée ou production d'entropie multipliée par T ; E = énergie du système ; S = entropie du système ; F = E — TS = énergie libre de HELMHOLZ.

Dans les systèmes que nous allons étudier, l'équilibre mécanique est toujours supposé réalisé. Seul l'équilibre d'adsorption entre la couche superficielle et la solution peut ne pas être établi. Nous nous limitons au cas d'une surface plane.

Le premier principe s'écrit :

$$dE = dQ - pdV + \sigma\, d\,\Omega \tag{2}$$

Le second principe donne :

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \tag{3}$$

avec :

$$dQ' \geqslant 0 \tag{4}$$

La combinaison de (2) et (3) conduit à :

$$dF = -SdT - pdV + \sigma\, d\,\Omega - dQ' \tag{5}$$

Pour une transformation à température et volume total constants, on aura donc :

$$\frac{dF}{d\Omega} = \sigma - \frac{dQ'}{d\Omega} \tag{6}$$

En particulier, si la transformation envisagée est une transformation d'équilibre, on a $dQ' = 0$ et la formule (6) se réduit à la formule classique :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \Omega}\right)_{TV\ \text{réversible}} = \sigma \tag{7}$$

Au contraire, pour les surfaces où l'équilibre d'adsorption n'est pas établi, la formule (6) ne permettra de calculer σ que si l'on peut évaluer dQ' ou si l'on peut faire choix, en dehors de l'équilibre, d'une transformation pour laquelle dQ' est nul ou négligeable.

Une telle transformation est aisément concevable dans le cas où la couche a la même composition que le liquide, car alors, lorsque l'on étend la surface, la solution sous-jacente vient immédiatement former une couche superficielle nouvelle sur la nouvelle aire créée. C'est là un déplacement purement mécanique du liquide, simple convection non accompagnée de diffusion. En somme, dans une telle transformation, la solution se comporte exactement comme un corps pur et, comme dans le cas du corps pur, on peut admettre que ce passage du liquide dans la couche est réversible, si l'on néglige la viscosité.

C'est en somme l'hypothèse de RICE [17] : elle permet d'utiliser (7) au calcul de la *tension dynamique pure*, à condition d'appliquer cette formule à la transformation où le liquide entre dans la couche sans changer de composition. Avant d'aborder le cas plus général des tensions dynamiques intermédiaires, nous allons montrer un exemple d'application de (7) au calcul de la tension dynamique pure d'une solution régulière de deux constituants A et B.

3. Monocouche sur solution régulière dans le modèle statistique quasi cristallin.

Les molécules A et B sont de mêmes dimensions et ont le même encombrement à la surface. Dans la solution, chaque molécule a z premières voisines. Dans la couche chaque molécule a lz premières

voisines dans la couche même et mz premières voisines dans le liquide sous-jacent. On a :

$$l + 2m = 1 \qquad (8)$$

Si ε_{AA}, ε_{BB} et ε_{AB} désignent respectivement les énergies d'interaction d'un couple de molécules A, d'un couple de molécules B et d'une molécule A, avec une molécule B, la grandeur α qui caractérise l'écart à la perfection d'une solution régulière est :

$$\alpha = \mathcal{N} z \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \qquad (9)$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro.

L'énergie libre F^c de la couche est définie par la différence :

$$F^c = F - (F^l + F^g) \qquad (10)$$

où F est l'énergie libre du système total, F^l et F^g les énergies libres des phases liquide et gazeuses considérées comme homogènes jusqu'au contact de la couche.

Les potentiels chimiques au sein du liquide sont (*) :

$$\mu^l_A = \theta^l_A (T, p) + RT \ ln \ N^l_A + \alpha \, (N^l_B)^2 + p v_A$$
$$\mu^l_B = \theta^l_B (T, p) + RT \ ln \ N^l_B + \alpha \, (N^l_A)^2 + p v_B \qquad (11)$$

où les termes pv_A et pv_B sont généralement négligeables. L'expression $\theta^l_A (T, p) + pv_A$ est le potentiel chimique du corps A pur à même température T et pression p. L'énergie libre du liquide qui contient n^l_A moles de A et n^l_A moles de B est :

$$F^l = n^l_A \, \mu^l_A + n^l_B \, \mu^l_B - p(n^l_A \, v^l_A + n^l_B \, v^l_B) \qquad (12)$$

c'est-à-dire :

$$F^l = n^l_A \, [\theta^l_A (T, p) + RT \ ln \ N^l_A + \alpha \, (N^l_B)^2]$$
$$+ n^l_B \, [\theta^l_B (T, p) + RT \ ln \ N^l_B + \alpha \, (N^l_A)^2] \qquad (13)$$

D'autre part, l'énergie libre de la couche est *(loc. cit.)* :

$$F^c = n^c_A [\xi^c_A (T, p) + RT \ ln \ N^c_A + \alpha l \, (N^c_B)^2]$$
$$+ n^c_B \, [\xi^c_B (T, p) + RT \ ln \ N^c_B + \alpha l \, (N^c_A)^2] + m \, \alpha \, [n^c_A \, (N^l_B)^2 + n^c_B \, (N^l_A)^2] \qquad (14)$$

Quant à l'énergie libre de la phase gazeuse, on peut généralement la négliger.

Dans la formule ci-dessus, l'aire Ω de la surface n'apparaît pas explicitement, mais le modèle quasi-cristallin en fait une fonction de n^c_A et n^c_B, à savoir :

$$\Omega = (n^c_A + n^c_B) \, \omega = n^c \, \omega \qquad (15)$$

où n^c désigne le nombre total de moles dans la couche monomoléculaire et ω l'encombrement superficiel molaire.

(*) Cf. par exemple Fowler et Guggenheim [22], Rushbrooke [23]. On trouvera un exposé de la théorie de la monocouche sur solution régulière dans [21], p. 148. Pour les travaux originaux, voir [1, 3, 4, 5].

Pour calculer la tension superficielle dynamique, nous allons calculer $\frac{dF}{d\Omega}$ pour une transformation où le liquide pénètre dans la couche sans changer de composition. On a alors :

$$\left.\begin{aligned} - dn^l_A &= dn^c_A = N^c_A \, dn^c = \frac{N^c_A}{\omega} \, d\Omega \\ - dn^l_B &= dn^c_B = N^c_B \, dn^c = \frac{N^c_B}{\omega} \, d\Omega \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

On a de plus :

$$N^l_A = N^c_A \qquad N^l_B = N^c_B \qquad (17)$$

et ces titres sont constants durant la transformation envisagée. Par dérivation de la somme des expressions (13) et (14) à T et V constants ou, ce qui revient au même dans le modèle quasi cristallin, à T et p constants, il vient donc :

$$\sigma_{dyn} = \frac{dF}{d\Omega} = N_A \, \frac{\xi^c_A - \theta^l_A}{\omega} + N_B \, \frac{\xi^c_B - \theta^l_B}{\omega}$$
$$+ \frac{\alpha}{\omega} \, (l + m - 1) \, (N_A \, N^2_B + N_B \, N^2_A) \qquad (18)$$

où nous avons supprimé les indices de phase des titres molaires.

En appliquant cette formule au cas $N_A = 1$, $N_B = 0$, puis au cas où $N_A = 0$, $N_B = 1$, on voit que les tensions superficielles (*) des corps purs sont :

$$\sigma_A = \frac{\xi^c_A - \theta^l_A}{\omega}, \qquad \sigma_B = \frac{\xi^c_B - \theta^l_B}{\omega} \qquad (19)$$

D'autre part, le dernier terme prend une forme plus simple si l'on utilise (8) et que l'on se rappelle que $N_A + N_B = 1$. Il vient :

$$\boxed{\sigma_{dyn} = \sigma_A \, N_A + \sigma_B \, N_B - \frac{\alpha \, m}{\omega} \, N_A \, N_B} \qquad (20)$$

ce qui est identique à (1). On voit donc que cette méthode de calcul de la *tension dynamique pure* conduit au même résultat que nos méthodes antérieures, ce qui, *a posteriori*, justifie l'hypothèse de Rice.

Notons encore, avant d'abandonner le cas des solutions régulières que, dans ce modèle, on calcule aisément les potentiels chimiques des constituants dans la couche [cf. [21], formules (12-56)]. Ils valent :

$$\left.\begin{aligned} \mu^c_A &= \xi^c_A \, (T, p) + RT \ ln \ N^c_A + \alpha l \, (N^c_B)^2 + \alpha m \, (N^l_B)^2 - \sigma \, \omega \\ \mu^c_B &= \xi^c_B \, (T, p) + RT \ ln \ N^c_B + \alpha l \, (N^c_A)^2 + \alpha m \, (N^l_A)^2 - \sigma \, \omega \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

(*) Dynamique ou statique, car pour un corps pur, ces deux tensions sont égales tant que l'orientation des molécules ne joue pas de rôle ou peut être tenue pour instantanée.

Ces formules nous seront nécessaires dans la suite. Nous les écrirons encore sous les formes succinctes :

$$\mu_A^c = \eta_A^c - \sigma\,\omega, \quad \mu_B^c = \eta_B^c - \sigma\,\omega \tag{22}$$

où les fonctions η_A^c et η_B^c représentent l'ensemble des termes qui, dans chacune des expressions (21), ne dépendent que des variables T, p, N_A^c, N_B^c, N_A^l, N_B^l.

4. Difficultés qui se présentent dans le calcul des tensions superficielles dynamiques intermédiaires.

Pour calculer σ à l'aide de la formule (6), il ne suffit plus de pouvoir calculer $dF/d\Omega$ pour une transformation donnée, mais il faut encore pouvoir calculer la chaleur non compensée dQ' relative à cette transformation. Ce calcul est aisé en fonction des potentiels chimiques, mais comme la mécanique statistique ne donne les potentiels chimiques qu'en fonction de σ (cf. 21), la formule (6) se réduit à une identité de la forme $0 = 0$ dont on ne peut tirer aucun enseignement. Il est pourtant évident que le problème tel que nous l'avons posé à la fin du paragraphe 1 a un sens physique et que l'impossibilité d'y trouver une réponse à l'aide des équations du modèle monocouche ne peut être due qu'à une insuffisance de ces équations. Cette insuffisance provient de ce que l'équilibre *mécanique* entre la couche et le liquide a été supposé réalisé sans que l'on ait exprimé que cet équilibre exige l'existence d'une relation entre les potentiels chimiques dans la couche et les potentiels chimiques dans le liquide.

Nous allons faire apparaître cette relation en étudiant l'équilibre mécanique dans un modèle moins grossier que celui de la monocouche, à savoir celui où la transition des propriétés est continue entre le liquide et la couche. Nous reviendrons ensuite au modèle monocouche en le considérant comme la limite d'un système continu où les transitions se feraient sur un très court espace.

5. Equilibre mécanique dans une couche continue.

Il est bien connu que dans un milieu continu, de température uniforme et sans champ de force macroscopique, l'équilibre complet, tant mécanique que de diffusion, exige l'uniformité du potentiel chimique μ_γ de chaque constituant γ. Mais longtemps avant que ne soit établi l'équilibre de diffusion, s'établit l'équilibre mécanique qui exige seulement l'uniformité de la pression p. En utilisant l'équation de GIBBS-DUHEM sous la forme :

$$dp = s dT + \sum_\gamma C_\gamma \, d\mu_\gamma \tag{23}$$

où s est l'entropie par unité de volume et C_γ la concentration du constituant γ en moles par unité de volume au point considéré du système, on passe aisément (*) de la condition d'équilibre mécanique :

$$\text{grad}\ p = 0 \tag{24}$$

à la condition équivalente, dans un système à T uniforme :

$$\Sigma_\gamma\ C_\gamma\ \text{grad}\ \mu_\gamma = 0 \tag{25}$$

Cette condition est évidemment beaucoup moins sévère que l'ensemble des conditions d'équilibre complet :

$$\text{grad}\ \mu_\gamma = 0\ (\gamma = 1\ldots c) \tag{26}$$

Nous admettrons dans la suite que la condition (25) est satisfaite en tout point de la couche capillaire en équilibre mécanique. Dans le paragraphe suivant, on montrera que (25) est compatible avec la théorie de VAN DER WAALS ([9]) et de GERRIT BAKKER ([10]), de la couche capillaire continue. Ce paragraphe peut être passé en première lecture.

6. L'équilibre mécanique et le champ moléculaire.

A la suite des travaux de VAN DER WAALS, G. BAKKER a proposé d'appeler *pression thermique P*, celle que l'on calculerait en totalisant les impulsions de choc des molécules sur une surface fictive tracée au sein du fluide. Dans les liquides, cette pression P est beaucoup plus élevée que la pression observable p que le fluide exerce sur les parois réelles qui l'enferment ; cette différence provient de ce que les molécules limitrophes du liquide sont fortement attirées par les molécules sous-jacentes et perdent la majeure partie de leur énergie cinétique lorsqu'elles tendent à sortir du liquide. Au contraire, dans la phase gazeuse, la pression thermique reste voisine de la pression observable et ces deux grandeurs s'identifient lorsque le gaz est parfait.

Ainsi donc, alors que la pression observable (en direction normale à la surface de séparation liquide/gaz) est uniforme du liquide au gaz et en chaque niveau de la couche capillaire plane, la pression thermique subit une baisse énorme pendant la traversée de la couche du liquide vers le gaz.

Dans cette image, on peut assimiler le liquide à un système de molécules sans attractions entre elles, mais bordé par une couche capillaire où règne un champ de force très intense dirigé du gaz vers le liquide. Soit $\mathcal{F}$ la force exercée par ce champ sur l'unité de masse du liquide en un niveau z de la couche. (L'axe z, normal à la couche est dirigé du

(*) Cf. par exemple I. PRIGOGINE ([24]), page 101.

gaz vers le liquide.) Ce champ est nul au cœur du liquide par raison de symétrie. La condition d'équilibre mécanique est :

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \rho \mathcal{F} \tag{27}$$

où ρ désigne la densité du fluide au point considéré (masse par unité de volume).

D'autre part, soit $M_\gamma \mathcal{F}_\gamma$ la force du champ sur une mole du constituant γ ; admettons que cette force dérive d'un potentiel Φ_γ, c'est-à-dire que l'on ait :

$$M_\gamma \mathcal{F}_\gamma = -\frac{\partial \Phi_\gamma}{\partial z} \tag{28}$$

Cette force est nulle dans la phase gazeuse où nous prendrons $\Phi_\gamma = 0$; elle est nulle aussi au cœur de la phase liquide où le potentiel Φ_γ est uniforme.

La diffusion du constituant γ est régie par la force par mole :

$$A_\gamma = -\operatorname{grad} \Phi_\gamma - \operatorname{grad} \mu_\gamma^* \tag{29}$$

où μ_γ^* est le potentiel chimique du constituant γ dans le fluide de molécules sans attraction où règne la pression P au niveau *z*. (Ce potentiel μ_γ^* serait calculé comme celui d'un gaz parfait à la pression P.)

Posons :

$$\mu_\gamma = \mu_\gamma^* + \Phi_\gamma \tag{30}$$

Alors l'affinité de diffusion est, suivant (29) :

$$A_\gamma = -\operatorname{grad} \mu_\gamma \tag{31}$$

ce qui nous autorise à dire que μ_γ est le potentiel chimique macroscopique de γ. D'ailleurs, dans la phase gazeuse, on a : $\mu_\gamma = \mu_\gamma^*$.

Dans le fluide parfait de molécules sans attraction, on a l'équation de GIBBS-DUHEM :

$$s\,dT - dP + \Sigma_\gamma C_\gamma \, d\mu_\gamma^* = 0 \tag{32}$$

ce qui conduit, dans une couche où la température est uniforme, à la relation :

$$\operatorname{grad} P = \Sigma_\gamma C_\gamma \operatorname{grad} \mu_\gamma^* \tag{33}$$

Si l'on remarque que :

$$\rho \mathcal{F} = \Sigma_\gamma C_\gamma M_\gamma \mathcal{F}_\gamma = -\Sigma_\gamma C_\gamma \frac{\partial \Phi_\gamma}{\partial z} \tag{34}$$

la relation (27) s'écrit encore :

$$\operatorname{grad} P = -\Sigma_\gamma C_\gamma \operatorname{grad} \Phi_\gamma \tag{35}$$

Il résulte dès lors de (33) et (30) que l'on a :

$$\Sigma_\gamma C_\gamma \operatorname{grad} \mu_\gamma = 0 \tag{36}$$

Ceci montre que la relation (25) est compatible avec l'image semi-microscopique de VAN DER WAALS.

7. Passage au modèle monocouche.

Le passage du modèle continu au modèle monocouche n'est possible que moyennant certaines approximations assez grossières. Il est bien connu que le modèle monocouche n'est qu'une description fort schématique de la réalité [cf. ([4], [5])]. Ce schéma ne peut réussir que si la transition des concentrations dans la couche à celles qui règnent dans les phases volumiques se fait sur un très court espace de *z*. Il est clair, par exemple, qu'une grandeur telle que le titre molaire N_B^c du constituant B dans la couche perdrait toute signification dans un modèle continu qui ne situerait pas la position des plans de séparation couche/solution et couche/gaz. Pour rendre possible la comparaison du système continu et du modèle monocouche, imaginons un système continu où la répartition de la concentration C_γ d'un constituant γ ait l'allure de la figure 1 avec des transitions très

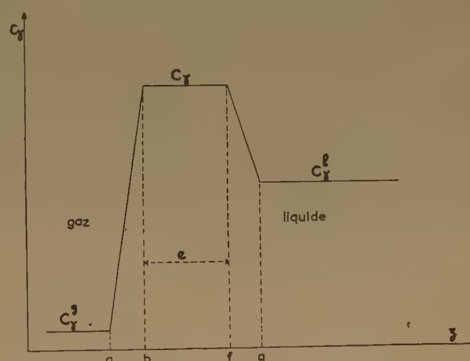


Fig. 1. — Distribution hypothétique de la concentration d'un constituant dans la couche capillaire.

rapides des valeurs de la vapeur à la couche et du liquide à la couche et une valeur à peu près constante de C_γ dans la majeure partie de la couche.

Cette valeur de C_γ peut alors être appelée la concentration C_γ^c de γ dans la couche ; le titre de γ dans la couche se trouve défini par :

$$N_\gamma^c = \frac{C_\gamma^c}{\sum_i C_i^c} \tag{37}$$

Il nous reste à voir comment on peut comparer le potentiel μ_γ^c du modèle monocouche au potentiel chimique γ_γ qui varie de point en point dans le modèle continu. En négligeant les espaces *ab* et *fg* de la figure 1, espaces qui doivent tendre vers zéro

pour que les deux modèles puissent être comparés, on écrira que μ_γ^c est la valeur moyenne définie par :

$$\mu_\gamma^c \, e = \int_b^f \mu_\gamma \, dz \qquad (38)$$

où e est l'épaisseur bf. Cette définition est imposée par le fait que l'affinité de passage vers la phase liquide (c'est-à-dire au sens de De Donder [25] la chaleur non compensée qui correspond à ce passage) d'une quantité de matière $C_\gamma \Omega \, e$ prise dans toute l'épaisseur e de la couche et contenue initialement dans un cylindre de base Ω et de hauteur e, doit avoir la même valeur dans les deux modèles, ce qui exige (*) :

$$C_\gamma^c \, \Omega \, e \, (\mu_\gamma^c - \mu_\gamma^l) = \int_b^f (\mu_\gamma - \mu_\gamma^l) \, C_\gamma \, \Omega \, dz \qquad (39)$$

Cela conduit à (38), puisque $C_\gamma = C_\gamma^c$ dans le domaine d'intégration.

Ce qui précède ne préjuge pas de la manière dont μ_γ varie avec z. Si les concentrations C_γ^c des divers constituants étaient celles qui peuvent être en équilibre avec les concentrations C_γ^l du liquide, on aurait μ_γ, en chaque point de la couche, égal à μ_γ^l. Si la concentration C_γ^c n'est pas une concentration d'équilibre μ_γ cessera d'être uniforme, mais il y a lieu de penser que la variation de μ_γ sera surtout forte dans le domaine où est forte la variation de concentration, c'est-à-dire dans le domaine fg de la figure 1. S'il en est ainsi, on aura à peu près :

$$\mu_\gamma^{(b)} = \mu_\gamma^{(f)} = \mu_\gamma^c \qquad (40)$$

Appliquons (25) dans la zone fg. On aura :

$$0 = \Sigma_\gamma \int_f^g C_\gamma \, \partial\mu_\gamma \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial z} dz = \Sigma_\gamma \, \overline{C}_\gamma \int_f^g \frac{\partial \mu_\gamma}{\partial z} dz \qquad (41)$$

où $\overline{C}_\gamma$ désigne la valeur moyenne de C_γ relative à cette intégration. On aura donc :

$$\Sigma_\gamma \, \overline{C}_\gamma \, (\mu_\gamma^c - \mu_\gamma^l) = 0 \qquad (42)$$

En première approximation, nous écrirons :

$$\overline{C}_\gamma = \frac{C_\gamma^c + C_\gamma^l}{2} \qquad (43)$$

(*) Le potentiel chimique μ_γ^l qui apparaît dans le premier membre est le potentiel chimique complet $\overline{\mu}_\gamma^l$ du système couche : $\overline{\mu}_\gamma^l = \dfrac{\partial F}{\partial n_\gamma}$. Nous le confondons ici avec le potentiel chimique ordinaire $\mu_\gamma^l = \dfrac{\partial F_l^l}{\partial n_\gamma^l}$; la différence entre ces deux grandeurs reste négligeable tant que le volume du liquide est grand vis-à-vis de celui de la couche.

Alors (42) prend la forme approximative :

$$\Sigma_\gamma \frac{C_\gamma^c + C_\gamma^l}{2} (\mu_\gamma^c - \mu_\gamma^l) = 0 \qquad (44)$$

Nous avons ainsi mis sous une forme approchée, mais utilisable, la relation qui unit les potentiels chimiques lorsque la couche est en *équilibre mécanique*. Cette relation est évidemment aussi satisfaite à l'équilibre complet (mécanique et d'adsorption), car alors $\mu_\gamma^c = \mu_\gamma^l$.

8. Solutions parfaites et solutions régulières.

Appliquons (11) au cas de la couche monomoléculaire, formée sur une solution de deux constituants A et B, dont les molécules sont de mêmes dimensions. Cela signifie que chaque molécule occupe une place du réseau quasi cristallin considéré au paragraphe 3.

Dans ce cas, la concentration molaire globale C est la même dans la solution que dans la couche, c'est-à-dire que l'on a :

$$C = C_A^l + C_B^l = C_A^c + C_B^c \qquad (45)$$

En divisant (11) par C, on y fera apparaître les titres molaires et l'on aura :

$$\Sigma_\gamma \frac{N_\gamma^c + N_\gamma^l}{2} (\mu_\gamma^c - \mu_\gamma^l) = 0 \qquad (46)$$

Portons dans cette expression les valeurs des potentiels chimiques données par (21) et (11), en négligeant les termes pv_A et pv_B toujours petits dans le liquide. Tenons compte de (19) et remplaçons $(1 - m)$ par $(l + m)$, ce qui fait disparaître tous les termes en $\dfrac{\alpha l}{\omega}$ à cause des relations :

$$N_A^c + N_B^c = 1 \qquad (47)$$

$$N_A^l + N_B^l = 1 \qquad (48)$$

Il vient ainsi :

$$\sigma = \frac{N_A^c + N_B^l}{2} \sigma_A + \frac{N_B^c + N_B^l}{2} \sigma_B + \frac{RT}{\omega}\left[\frac{N_A^c + N_A^l}{2} \ln \frac{N_A^c}{N_A^l} + \frac{N_B^c + N_B^l}{2} \ln \frac{N_B^c}{N_B^l}\right] - \frac{\alpha m}{\omega}\left[\frac{N_A^c + N_A^l}{2} (N_B^l)^2 + \frac{N_B^c + N_B^l}{2} (N_A^l)^2\right] \qquad (49)$$

Cette formule répond, dans le cas des solutions parfaites ($\alpha = 0$) et des solutions régulières ($\alpha \neq 0$), au problème posé : calculer la tension superficielle

d'une solution de titre donné N^l_B lorsque la couche capillaire a un titre donné N^c_B. Elle doit être valable tant pour les tensions dynamiques intermédiaires que pour la tension dynamique pure. Elle doit aussi donner la valeur de la tension superficielle statique pourvu que l'on donne à N^c_B la valeur qui correspond à l'équilibre d'adsorption superficielle de la solution de titre N^l_B.

Contrôlons d'abord que (49) donne la valeur correcte de la tension superficielle dynamique pure. Pour cela, faisons $N^c_A = N^l_A$ et $N^c_B = N^l_B$. On voit immédiatement que dans ce cas, (49) se réduit à la forme (20) comme il fallait s'y attendre.

Contrôlons ensuite que (49) est compatible avec la valeur de σ statique calculée par SCHUCHOWITSKY et GUGGENHEIM, quand N^c_B a sa valeur d'équilibre. Pour cela, partons des expressions données par ces auteurs. Cf. ([1], [3]) ou ([21]), formule (12, 61), à savoir :

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= \sigma_A + \frac{RT}{\omega} \ln \frac{N^c_A}{N^l_A} + \frac{\alpha l}{\omega}\left[(N^c_B)^2 - (N^l_B)^2\right] - \frac{\alpha m}{\omega}(N^l_B)^2 \\ \sigma &= \sigma_B + \frac{RT}{\omega} \ln \frac{N^c_B}{N^l_B} + \frac{\alpha l}{\omega}\left[(N^c_A)^2 - (N^l_A)^2\right] - \frac{\alpha m}{\omega}(N^l_A)^2 \text{ (statique)} \end{aligned}\right\} \quad (50)$$

En multipliant la première expression par $(N^c_A + N^l_A)/2$ et la seconde par $(N^c_B + N^l_B)/2$ et sommant ces deux produits en remarquant que :

$$\frac{N^c_A + N^l_A}{2} + \frac{N^c_B + N^l_B}{2} = 1 \quad (51)$$

on retombe automatiquement sur l'expression (49). Celle-ci est donc bien apte à représenter aussi une tension superficielle statique.

9. Solutions athermiques de molécules de dimensions différentes.

Considérons un mélange de molécules A et B, la molécule A occupant une place du réseau quasi cristallin, tandis que la molécule B est un bâtonnet rigide qui occupe r places de ce réseau. Nous nous limiterons au cas où les molécules B se mettent à plat dans la couche superficielle. La statique de ce modèle a été étudiée par PRIGOGINE et MARÉCHAL ([8]) et ([8 a]) et ces études ont montré que le fait de négliger la flexibilité de la molécule et la possibilité de l'orientation perpendiculaire à la couche ne modifie que faiblement la valeur calculée de σ.

Désignons par $\mathfrak{N}^l_A$, $\mathfrak{N}^l_B$, $\mathfrak{N}^c_A$, $\mathfrak{N}^c_B$ les nombres de molécules A et B respectivement dans le liquide et dans la couche.

Les *titres volumiques* dans le liquide sont respectivement :

$$\left.\begin{aligned} \varphi^l_A &= \frac{\mathfrak{N}^l_A}{\mathfrak{N}^l_A + r\,\mathfrak{N}^l_B} = \frac{N^l_A}{N^l_A + r\,N^l_B} = \frac{C^l_A}{C^l_A + r\,C^l_B} \\ \varphi^l_B &= \frac{r\,\mathfrak{N}^l_B}{\mathfrak{N}^l_A + r\,\mathfrak{N}^l_B} = \frac{r\,N^l_B}{N^l_A + r\,N^l_B} = \frac{r\,C^l_B}{C^l_A + r\,C^l_B} \end{aligned}\right\} \quad (52)$$

Les titres volumiques dans la couche φ^c_A et φ^c_B sont donnés par des formules de mêmes formes, avec des indices c. On a évidemment :

$$\varphi^l_A + \varphi^l_B = 1 \qquad \varphi^c_A + \varphi^c_B = 1 \quad (53)$$

Soit $\mathfrak{N}$ le nombre d'AVOGADRO. Le produit : $\mathfrak{N}(C^l_A + r\,C^l_B)$ représente le nombre de places dans le réseau par unité de volume du liquide. La couche étant une tranche de ce réseau, le nombre de places dans l'unité de volume de la couche, à savoir $\mathfrak{N}(C^c_A + r\,C^c_B)$ a nécessairement la même valeur. On a donc :

$$C^l_A + r\,C^l_B = C^c_A + r\,C^c_B \quad (54)$$

Dans (44), divisons C^c_γ par $C^c_A + r\,C^c_B$ et divisons C^l_γ par $C^l_A + r\,C^l_B$. Grâce à (54) et à (52), cette relation prend la forme :

$$\frac{\varphi^c_A + \varphi^l_A}{2}(\mu^c_A - \mu^l_A) + \frac{\varphi^c_B + \varphi^l_B}{2\,r}(\mu^c_B - \mu^l_B) = 0 \quad (55)$$

Les potentiels chimiques dans ce système ont été calculés par PRIGOGINE et MARÉCHAL ([8]). Ils valent :

$$\left.\begin{aligned} \mu^c_A &= -RT \ln f^c_A + RT \ln \varphi^c_A + RT\,\frac{r-1}{r}\,\varphi^c_B - \sigma\,\omega \\ \mu^c_B &= -r\,RT \ln f^c_B - RT \ln lz + RT \ln \frac{\varphi^c_B}{r} + RT\,(r-1)\,\varphi^c_B - \sigma\,r\,\omega \end{aligned}\right\} \quad (56)$$

où f^c_A est la somme d'état moléculaire d'une molécule A, f^c_B celle d'un segment de la molécule B (un segment occupe une place du réseau) et ω l'encombrement superficiel d'un segment mole (c'est-à-dire de $\mathfrak{N}$ segments).

Les potentiels chimiques dans le liquide sont ceux que donnent la méthode de FLORY-HUGGINS ([26], [27]) :

$$\left.\begin{aligned} \mu^l_A &= -RT \ln f^l_A + RT \ln \varphi^l_A + RT\,\frac{r-1}{r}\,\varphi^l_B \\ \mu^l_B &= -r\,RT \ln f^l_B - RT \ln lz + RT \ln \frac{\varphi^l_B}{r} + RT\,(r-1)\,\varphi^l_B \end{aligned}\right\} \quad (57)$$

Ces expressions portées dans (55) donnent, en tenant compte de (53) :

$$\begin{aligned} \sigma = {} & \frac{\varphi^c_A + \varphi^l_A}{2}\,\frac{RT}{\omega} \ln \frac{f^l_A}{f^c_A} + \frac{\varphi^c_B + \varphi^l_B}{2}\,\frac{RT}{\omega} \ln \frac{f^l_B}{f^c_B} \\ & + \frac{RT}{\omega}\left[\frac{\varphi^c_A + \varphi^l_A}{2} \ln \frac{\varphi^c_A}{\varphi^l_A} + \frac{\varphi^c_B + \varphi^l_B}{2r} \ln \frac{\varphi^c_B}{\varphi^l_B}\right] \\ & + \frac{RT}{\omega}\,\frac{r-1}{r}\,(\varphi^c_B - \varphi^l_B) \end{aligned} \quad (58)$$

En faisant dans cette relation $\varphi_A^c = \varphi_A^l = 1$ et $\varphi_B^c = \varphi_B^l = 0$, on trouve la tension superficielle σ_A du corps A pur. On calcule semblablement σ_B. On trouve ainsi :

$$\sigma_A = \frac{RT}{\omega} \ln \frac{f_A^l}{f_A^c} \quad \text{et} \quad \sigma_B = \frac{RT}{\omega} \ln \frac{f_B^l}{f_B^c} \qquad (59)$$

ce qui permet d'écrire (58) sous la forme :

$$\sigma = \frac{\varphi_A^c + \varphi_A^l}{2}\sigma_A + \frac{\varphi_B^c + \varphi_B^l}{2}\sigma_B + \frac{RT}{\omega}\frac{r-1}{r}(\varphi_B^c - \varphi_B^l) + \frac{RT}{\omega}\left[\frac{\varphi_A^c + \varphi_A^l}{2} \ln \frac{\varphi_A^c}{\varphi_A^l} + \frac{\varphi_B^c + \varphi_B^l}{2r} \ln \frac{\varphi_B^c}{\varphi_B^l}\right] \qquad (60)$$

En particulier, on trouvera la tension superficielle dynamique pure en faisant, dans cette formule : $\varphi_A^c = \varphi_A^l$ et $\varphi_B^c = \varphi_B^l$. Il vient ainsi :

$$\sigma_{dyn} = \varphi_A^l\,\sigma_A + \varphi_B^l\,\sigma_B \qquad (61)$$

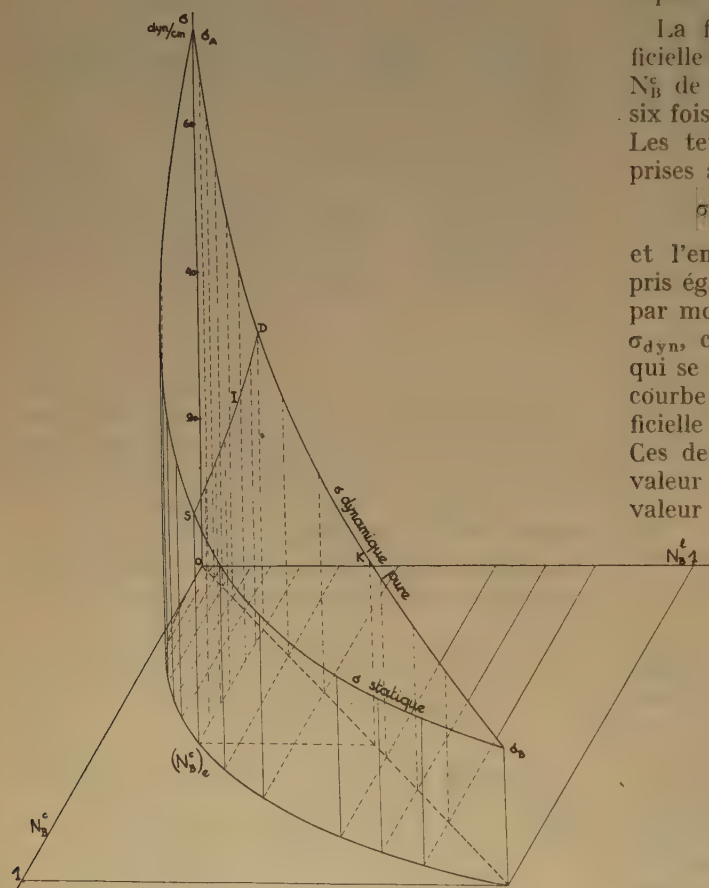


Fig. 2. — Solutions athermiques de molécules de dimensions différentes, la molécule B étant six fois plus encombrante que la molécule A. — Tensions superficielles dynamiques et statiques calculées en fonction des titres molaires du liquide et de la couche. Données utilisées : $\sigma_A = 72{,}9$ dyn./cm, $\sigma_B = 18{,}5$e dyn./ cm, $\omega = 9{,}6$ Å^2 par segment, $r = 6$, $m = 1/6$, $l = 4/6$, T = 293° K. La courbe DIS donne les tensions dynamiques intermédiaires d'une solution de titre $N_B^l = 0{,}2$.

Il est facile de contrôler d'autre part que la formule (60) donne la valeur correcte de la tension superficielle statique pourvu que l'on donne à φ_A^c et φ_B^c leurs valeurs d'équilibre avec la solution φ_A^l et φ_B^l. Ces valeurs, calculées par PRIGOGINE et MARÉCHAL, résultent de la simultanéité des deux équations (*) :

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= \frac{RT}{\omega} \ln \frac{\varphi_A^c}{\varphi_B^l} + \frac{RT}{\omega}\frac{r-1}{r}(\varphi_B^c - \varphi_B^l) + \sigma_A \\ \sigma &= \frac{RT}{r\omega} \ln \frac{\varphi_B^c}{\varphi_B^l} + \frac{RT}{\omega}\frac{r-1}{r}(\varphi_B^c - \varphi_B^l) + \sigma_B \end{aligned}\right\} \qquad (62)$$

(statique)

En multipliant la première équation par $(\varphi_A^c + \varphi_A^l)/2$ et la seconde par $(\varphi_B^c + \varphi_B^l)/2$ et sommant, on retrouve la formule (60).

En conclusion, cette forme (60) convient donc pour toutes les valeurs de la tension superficielle : dynamique pure, dynamique intermédiaire et statique.

La figure 2 montre l'allure de la tension superficielle en fonction du titre N_B^l du liquide et du titre N_B^c de la couche dans le cas où la molécule B est six fois plus encombrante que la molécule A ($r = 6$). Les tensions superficielles des corps purs ont été prises arbitrairement égales à :

$$\sigma_A = 72{,}9 \text{ dyne/cm.} \qquad \sigma_B = 18{,}5 \text{ dyne/cm.}$$

et l'encombrement superficiel par segment a été pris égal à 9,6 Å^2, ce qui donne $\omega = 5{,}78 . 10^8$ cm^2 par mole de segments. La tension dynamique pure σ_{dyn}, calculée par la formule (61), donne la courbe qui se trouve dans le plan bissecteur $N_B^c = N_B^l$. La courbe σ_{stat} donne les valeurs de la tension superficielle statique calculée à l'aide des formules (62). Ces deux équations permettent de calculer σ et la valeur d'équilibre $(\varphi_B^c)^e$ qui correspond à chaque valeur donnée de φ_B^l.

La courbe DIS donne, pour une solution de titre donné et constant $N_B^l = 0{,}2$, le passage de la tension dynamique pure D à la tension statique S par les tensions dynamiques intermédiaires I. Cette courbe est calculée par la formule (60). C'est elle qui est suivie dans l'évolution au cours du temps de la surface fraîche d'une solution de ce titre.

Enfin, la figure 2 permet encore de voir quelle est l'erreur que l'on commet quand on admet, comme l'ont fait divers auteurs, que la tension dynamique, pour une couche de composition donnée, a la même valeur que la tension statique d'une cou-

(*) PRIGOGINE ET MARÉCHAL [8], équations 10 et 11.

che de même richesse. Les points S et K correspondent à une même valeur de N_B^c et donnent respectivement : $\sigma_{sta} = 31{,}14$ et $\sigma_{dyn} = 24{,}87$ dyne/cm.

10. Molécules de dimensions différentes avec chaleur de mélange.

Dans l'approximation de Flory-Huggins ([26], [27]), on trouve comme expression des potentiels chimiques dans le liquide (*) :

$$\left.\begin{aligned} \mu_A^l &= (\mu_A^l)_{ath} + \alpha\,(\varphi_B^l)^2 \\ \mu_B^l &= (\mu_B^l)_{ath} + \alpha r\,(\varphi_A^l)^2 \end{aligned}\right\} \qquad (63)$$

où $(\mu_A^l)_{ath}$ et $(\mu_B^l)_{ath}$ représentent les membres de droite des expressions (57), et où α est encore défini par (9), ε_{BB} désignant cette fois l'énergie d'interaction d'un segment de la molécule B avec un segment d'une autre molécule B, et ε_{AB} l'énergie d'interaction d'une molécule A avec un segment de B.

Par un raisonnement analogue à celui qui, dans le cas des solutions régulières, a conduit aux formules (21), on trouve dans le cas présent (**) :

$$\left.\begin{aligned} \mu_A^c &= (\mu_A^c)_{ath} + \alpha l(\varphi_B^c)^2 + \alpha m\,(\varphi_B^l)^2 \\ \mu_B^c &= (\mu_B^c)_{ath} + \alpha lr(\varphi_A^c)^2 + \alpha mr(\varphi_A^l)^2 \end{aligned}\right\} \qquad (65)$$

où $(\mu_A^c)_{ath}$ et $(\mu_B^c)_{ath}$ sont les seconds membres des expressions (56).

En portant (65) et (63) dans (55), on trouve, après quelques réductions analogues à celles faites au paragraphe 8 :

$$\boxed{\begin{aligned} \sigma = {} & \frac{\varphi_A^c + \varphi_A^l}{2}\sigma_A + \frac{\varphi_B^c + \varphi_B^l}{2}\sigma_B + \frac{RT}{\omega}\frac{r-1}{r}(\varphi_B^c - \varphi_B^l) \\ & + \frac{RT}{\omega}\left[\frac{\varphi_A^c + \varphi_A^l}{2}\, ln\,\frac{\varphi_A^c}{\varphi_A^l} + \frac{\varphi_B^c + \varphi_B^l}{2\,r}\, ln\,\frac{\varphi_B^c}{\varphi_B^l}\right] \\ & - \frac{\alpha m}{\omega}\left[\frac{\varphi_A^c + \varphi_A^l}{2}(\varphi_B^l)^2 + \frac{\varphi_B^c + \varphi_B^l}{2}(\varphi_A^l)^2\right] \end{aligned}} \qquad (66)$$

Rappelons que α est lié à l'*enthalpie de mélange* (chaleur adsorbée par le système lors du mélange à T et p constants de n_A moles de A et de n_B moles de B) par la relation :

$$H_{mélange} = (n_A + rn_B)\,\alpha\,\varphi_A^l\,\varphi_B^l \qquad (67)$$

Lorsque l'enthalpie de mélange est positive, il résulte de (66) que la tension superficielle pour une composition donnée du système (φ_B^l et φ_B^c donnés) est moindre que si le mélange était athermique.

Dans le cas de la *tension superficielle dynamique pure* ($\varphi_B^l = \varphi_B^c$), la formule (66) se réduit à :

$$\sigma_{dyn} = \sigma_A\,\varphi_A^l + \sigma_B\,\varphi_B^l - \frac{\alpha m}{\omega}\varphi_A^l\,\varphi_B^l \qquad (68)$$

La formule générale (66) doit évidemment aussi s'appliquer au cas particulier de la tension superficielle statique. On le contrôle facilement en remarquant que les conditions d'équilibre :

$$\mu_A^c = \mu_A^l \quad \text{et} \quad \mu_B^c = \mu_B^l \qquad (69)$$

conduisent, suivant (63) et (65), aux relations :

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{stat} = \sigma_A &+ \frac{RT}{\omega}\, ln\,\frac{\varphi_A^c}{\varphi_A^l} + \frac{RT}{\omega}\frac{r-1}{r}(\varphi_B^c - \varphi_B^l) \\ &+ \frac{\alpha l}{\omega}[(\varphi_B^c)^2 - (\varphi_B^l)^2] - \frac{\alpha m}{\omega}(\varphi_B^l)^2 \\ \sigma_{stat} = \sigma_B &+ \frac{RT}{r\omega}\, ln\,\frac{\varphi_B^c}{\varphi_B^l} + \frac{RT}{\omega}\frac{r-1}{r}(\varphi_B^c - \varphi_B^l) \\ &+ \frac{\alpha l}{\omega}[(\varphi_A^c)^2 - (\varphi_A^l)^2] - \frac{\alpha m}{\omega}(\varphi_A^l)^2 \end{aligned}\right\} \qquad (70)$$

On voit immédiatement qu'en multipliant ces relations respectivement par $\frac{1}{2}(\varphi_A^c + \varphi_A^l)$ et $\frac{1}{2}(\varphi_B^c + \varphi_B^l)$, on retrouve l'expression (66).

La valeur du titre d'équilibre $(\varphi_B^c)_e$ correspondant à une valeur donnée de φ_B^l s'obtient en éliminant σ_{stat} par soustraction des deux relations (70). On calcule ensuite σ_{stat} par l'une ou l'autre de ces relations. Les valeurs de σ_{stat} calculées ainsi pour $\sigma_A = 72{,}9$ dyne/cm, $\sigma_B = 18{,}5$ dyne/cm et $\alpha = 2.10^{10}$ erg/mole (= 478 cal/mole) sont portées sur la figure 3 ainsi que les valeurs de la tension superficielle dynamique pure calculée par (68).

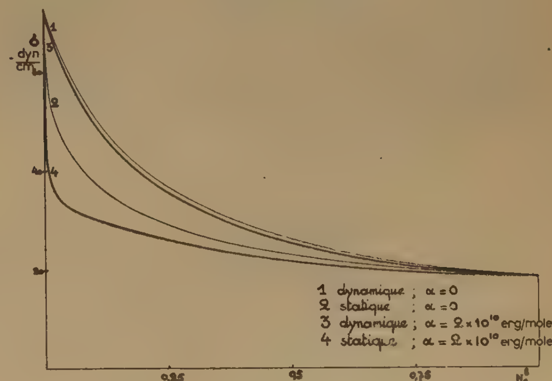


Fig. 3. — Influence de la chaleur de mélange sur les tensions superficielles dynamiques pures et statiques. Courbes calculées pour $\sigma_A = 72{,}9$ dyn/cm, $\sigma_B = 18{,}5$ dyn/cm, $\omega = 9{,}6$ A² par segment, $r = 6$, $m = 1/6$, $l = 4/6$, T = 293° K.

(*) Ces expressions de Flory ([26]) sont les dérivées partielles par rapport aux nombres de moles de A et de B, de l'énergie libre :

$$F^l = F^l_{ath} + \frac{1}{\mathcal{N}}\frac{\alpha r\,\mathcal{N}_A^l\,\mathcal{N}_B^l}{\mathcal{N}_A^l + r\mathcal{N}_B^l} \qquad (64)$$

(**) Mme L. Saroléa a bien voulu se charger de la démonstration de ces formules. Cette démonstration est donnée en appendice.

Pour faire apparaître l'effet de la chaleur de mélange, nous avons reporté sur la même figure les courbes athermiques de la figure 2 (indiquées $\alpha = 0$).

11. Systèmes présentant un extremun de tension superficielle.

Lorsque la courbe de σ statique présente un extremum, l'adsorption relative Γ_{BA} de B vis-à-vis de A est nulle (*) en ce point, conformément à la formule de Gibbs :

$$(d\sigma)_T = -\Gamma_{BA}\, d\mu_B$$

La couche a alors la même composition que la solution et on doit s'attendre à ce que la tension dynamique pure se confonde à l'extremum avec la tension statique.

Cette prévision thermodynamique est confirmée par l'étude du modèle statique étudié ci-dessus.

Il est facile de calculer de manière générale le titre de la solution pour lequel σ est extrêmé. Cal-

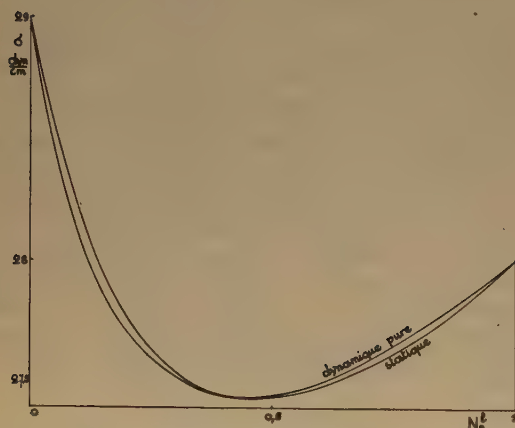


Fig. 4. — Système présentant un minimum de tension superficielle. Courbes calculées pour $\sigma_A = 29$ dyn/cm., $\sigma_B = 28$ dyn/cm, $r = 2$, $\omega = 16{,}6$ A^2 par segment, $\alpha = 24.10^9$ erg/mole, $m = 1/6$, $l = 4/6$.

culons-le d'abord pour la courbe σ statique. Pour cela, dérivons, à T constant, les deux expressions (70) par rapport à φ^l_B, en remarquant que $\varphi^l_B = 1 - \varphi^l_B$ et que φ^c_B est à l'équilibre une fonction de φ^l_B. Multiplions la première dérivée par φ^c_A et la seconde par φ^c_B et sommons ces deux produits. Il vient, après réductions :

$$\left(\frac{d\sigma_{stat}}{d\varphi^l_B}\right)_T = \frac{RT}{\omega}\left[\frac{\varphi^c_A}{\varphi^l_A} - \frac{\varphi^c_B}{r\varphi^l_B}\right] - \frac{RT}{\omega}\cdot\frac{r-1}{r} - \frac{2\,\alpha\,(l+m)}{\omega}\,(\varphi^c_A\,\varphi^l_B - \varphi^c_B\,\varphi^l_A) \qquad (71)$$

On voit immédiatement que cette expression s'annule si l'on y fait $\varphi^c_B = \varphi^l_B$ et donc aussi $\varphi^c_A = \varphi^l_A$. L'extremum de la tension superficielle statique correspond donc bien, conformément à la prévision de la formule de Gibbs, à l'état du système pour lequel la couche a la même composition que la solution. La valeur de σ extremum se calcule en faisant $\varphi^c_B = \varphi^l_B$ dans (70), ce qui donne :

$$\left.\begin{aligned}\sigma_{extr} &= \sigma_A - \frac{\alpha m}{\omega}(\varphi^l_B)^2\\ \sigma_{extr} &= \sigma_B - \frac{\alpha m}{\omega}(\varphi^l_A)^2\end{aligned}\right\} \qquad (72)$$

Quant au titre φ^l_B qui donne l'extremum de σ, on le calcule en éliminant σ_{extr} entre les deux équations (72). Il vient ainsi

$$(\varphi^l_B)_{extr} = \frac{1}{2} + \frac{\omega}{2\,\alpha m}(\sigma_A - \sigma_B) \qquad (73)$$

Les expressions (72) et (73) sont tout à fait analogues aux expressions qui déterminent les extrema de tension superficielle dans les solutions régulières [cf. ([21]), formules (12.69) et (12.70)].

Comme φ^l_B doit être compris entre 0 et 1, on voit que la condition pour qu'il puisse y avoir extremum de tension, est d'avoir :

$$-1 \leqslant \frac{\omega}{\alpha m}(\sigma_A - \sigma_B) \leqslant 1 \qquad (74)$$

Etudions ensuite l'extremum de la courbe σ_{dyn} de la tension dynamique pure. En dérivant (68) par rapport à φ^l_B (avec $\varphi^l_A = 1 - \varphi^l_B$), il vient :

$$\left(\frac{d\,\sigma_{dyn}}{d\,\varphi^l_B}\right)_T = -(\sigma_A - \sigma_B) + \frac{\alpha m}{\omega}(\varphi^l_B - \varphi^l_A) \qquad (75)$$

Cette expression s'annule pour :

$$\varphi^l_B = \frac{1}{2} + \frac{\omega}{2\,\alpha m}(\sigma_A - \sigma_B) \qquad (76)$$

ce qui montre que la courbe σ_{dyn} a son extremum pour le même titre φ^l_B que la courbe statique. On a, de plus :

$$(\sigma_{dyn})_{extr} = (\sigma_{stat})_{extr} \qquad (77)$$

En effet, si l'on multiplie la première expression (72) par φ^l_A et la seconde par φ^l_B et que l'on somme, on trouve :

$$(\sigma_{stat})_{extr} = \sigma_A\,\varphi^l_A + \sigma_B\,\varphi^l_B - \frac{\alpha m}{\omega}\,\varphi^l_A\,\varphi^l_B \qquad (78)$$

(*) En toute rigueur, la formule de Gibbs s'applique à des déplacements d'équilibre à T constant et non à T et p constants. Mais il ne s'introduit pas d'erreur tant que l'adsorption des gaz de l'air reste négligeable. Cf. ([21]), p. 75 ou ([29]), p. 49.

En comparant cette expression avec (68), on voit que la valeur extrémale de σ_{stat} se trouve sur la courbe de σ_{dyn}. Comme ces deux valeurs correspondent à la même valeur de φ_B^1, les deux extrema sont confondus et *les deux courbes sont tangentes à l'extremum.*

La figure 4 fait voir cette tangence des courbes à l'extremum de σ. Les courbes y sont calculées à partir des données suivantes : $\sigma_A = 29$ dyn/cm, $\sigma_B = 28$ dyn/cm, $\alpha = 24.10^9$ erg/mole, $\omega = 10^9$ cm² par mole de segment (c'est-à-dire 16,6 Å² par segment), $r = 2$, $m = 1/6$, $l = 4/6$.

Le minimum de σ se produit pour $N_B^1 = 0,155$ (c'est-à-dire $\varphi_B^1 = 0,625$).

12. Démixtion de la solution.

Dans le modèle utilisé, on peut prévoir aisément l'absence ou l'existence du phénomène de démixtion. Le système présente une zone de démixtion dès qu'il existe des valeurs du titre φ_B^1 pour lesquels la dérivée de μ_γ^1 par rapport à φ_B^1 devient négative, cette dérivée étant faite en se rappelant que $\varphi_A^1 = 1 - \varphi_B^1$. En utilisant (63), on voit qu'il y aura un domaine de démixtion, à la température considérée, s'il existe des valeurs de φ_B^1 pour lesquelles on a :

$$\frac{1 + (r - 1)\ \varphi_B^1}{2\ r\ \varphi_A^1\ \varphi_B^1} < \frac{\alpha}{RT} \qquad (79)$$

13. Apparition de plusieurs phases superficielles.

Saraga et Prigogine ([30]) ont montré que la coexistence de phases superficielles peut se traiter comme un problème de démixtion dans la couche superficielle. Celle-ci exige qu'il existe un domaine de φ_B^c pour lequel $(\partial\mu_B^c/\partial\varphi_B^c)_{Tp\ \sigma\ \varphi_B^l}$ soit négatif [cf. ([30])]. A partir de (65) on déduit qu'à une température donnée, il existera des états pour lesquels la surface porte deux phases superficielles, s'il existe des valeurs de φ_B^c pour lesquelles on a :

$$\frac{1 + (r - 1)\ \varphi_B^c}{2\ lr\ \varphi_A^c\ \varphi_B^c} < \frac{\alpha}{RT} \qquad (80)$$

14. Application au système eau + acide sébacique.

Les dimensions moléculaires utilisées pour le calcul de la figure 2 ont été choisies proches des dimensions moléculaires qui se présentent dans les solutions aqueuses d'acide sébacique. A cause de la symétrie de sa molécule COOH $-(CH_2)_8-$ COOH, cet acide se prête bien à l'application d'un modèle où les molécules se couchent à plat dans la surface. Ce qui, ici, limite l'applicabilité du modèle, c'est la très faible solubilité de l'acide sébacique dans l'eau. A 20° C, la solution à 0,090 g/l est saturée. On peut toutefois, avec quelques précautions, déterminer la tension superficielle de solutions sursaturées contenant jusqu'à 0,400 g/l. Ces mesures ont été effectuées par J. Roba-Thilly qui a montré que l'équilibre d'adsorption superficielle n'est atteint qu'après 16 heures environ ([28]). Les tensions statiques résultant de ces mesures sont portées sur la figure 5.

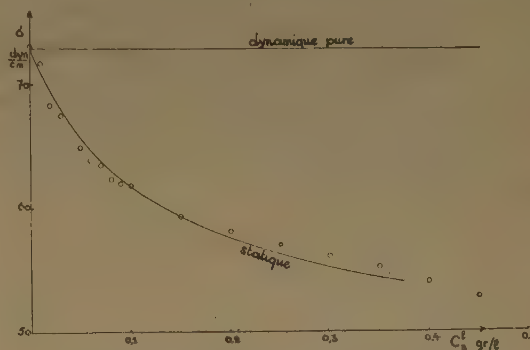


Fig. 5. — Tension superficielle à 20° C. des solutions aqueuses d'acide sébacique en fonction de la concentration. — A = eau ; B = acide sébacique ; ⊙ : points expérimentaux. — Courbes calculées pour $\sigma_A = 72,9$ dyn/cm, $\sigma_B = 18,5$ dyn/cm ; $\omega = 9,6$ Å² par segment, $r = 6$, $m = 1/6$, $l = 4/6$, $\alpha = 3,72.10^{10}$ erg/mole.

Les plus grandes concentrations atteintes ne dépassent pas le titre molaire de $N_B^1 = 4.10^{-5}$ (B désigne ici l'acide sébacique). C'est dire que l'expérience avec ces solutions ne permet d'explorer qu'un tout petit domaine de la figure 2, domaine localisé autour de l'origine.

Voici la justification des grandeurs numériques adoptées. Bien que le réseau cubique ne soit pas celui qui convient le mieux à l'eau, nous raisonnons, pour la facilité, dans ce réseau. L'aire ω par segment doit être l'encombrement superficiel de la molécule d'eau. En assimilant la molécule à un cube, $6,02.10^{23}$

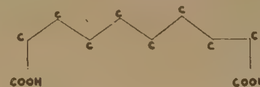


Fig. 6. — Acide sébacique.

de ces cubes occupent 18 cm³. Cela donne $\omega = 9,6$ Å² par molécule ou $5,78.10^8$ cm² par mole. La molécule d'acide sébacique, disposée à plat suivant le schéma de la figure 6, occupe vraisemblablement une aire de 13,1 × 4 Å² soit environ 5,5 fois l'aire d'une molécule d'eau. On prendra donc $r = 6$.

L'acide sébacique pur étant solide à la température de 20°, on ne peut mesurer σ_B. Nous avons évalué σ_B en calculant le parachor de SUGDEN d'après la formule de constitution et en supposant la densité égale à 1. La densité du solide est voisine de l'unité, car les cristaux ne sédimentent que très lentement dans l'eau. On trouve ainsi $\sigma_B = 18{,}5$ dyne/cm, chiffre que nous avons adopté pour nos calculs.

La chaleur de mélange étant inconnue, nous avons ajusté sa valeur de façon à faire passer la courbe σ théorique par un point de la courbe expérimentale statique, à savoir le point $\sigma_{stat} = 62.2$ dyne/cm pour $C_B^l = 0{,}088$ g/l ($\varphi_B^l = 4{,}72.10^{-5}$).

Portant ces valeurs dans les deux équations (70), on utilise chacune d'elles pour établir une courbe de α en fonction de φ_B^c. L'intersection de ces deux courbes donne la solution :

$$\alpha = 3{,}72.10^{10} \text{ erg/mole}, \qquad \varphi_B^c = 0{,}784$$

Cette valeur de α portée dans (70) permet alors de calculer toute la courbe σ statique, représentée sur la figure 5.

Quant à la tension dynamique pure, calculée à l'aide de (68), elle se confond pratiquement avec la tension superficielle de l'eau pure.

15. Conclusion.

La méthode suivie dans cet article a permis d'étendre les résultats de la mécanique statistique aux couches superficielles non en équilibre. Moyennant une approximation, l'étude a pu être poussée jusqu'au bout pour les modèles simples des solutions parfaites et régulières et pour celui des molécules de dimensions différentes placées à plat dans la couche superficielle. Ce modèle semble applicable au cas des solutions aqueuses d'acide sébacique.

Je remercie mon collègue I. PRIGOGINE pour les échanges de vues très instructifs que nous avons eus au cours de ce travail, Mme L. SAROLÉA qui a bien voulu rédiger l'appendice ci-après et MM. C. ROSIS et J. HOMMELEN qui se sont chargés des calculs numériques. Ce travail a été effectué sous les auspices du Fonds National de la Recherche Scientifique. Les appareils qui ont servi à l'étude expérimentale de l'acide sébacique ont été acquis antérieurement, grâce aux subsides du Centre National Belge de Chimie Physique Moléculaire. Je remercie ici ces deux organismes.

APPENDICE

par L. SAROLÉA

Décomposons par la pensée le liquide en feuillets monomoléculaires parallèles à la couche et considérons un système qui contient la couche et K feuillets sous-jacents (cf. ([21]), p. 148).

Chaque feuillet contient $\mathfrak{N}^c$ places du réseau quasi cristallin, chaque molécule A occupant une place et chaque molécule B, r places. Les nombres de ces places occupées par les molécules A et B sont respectivement $\mathfrak{N}^c\,\varphi_A^l$ et $\mathfrak{N}^c\,\varphi_B^l$ dans chaque feuillet du liquide et $\mathfrak{N}^c\,\varphi_A^c$ et $\mathfrak{N}^c\,\varphi_B^c$ dans la couche.

Dans l'approximation de FLORY-HUGGINS, on néglige le fait que certains segments de la molécule B ont comme voisins d'autres segments de la même molécule et l'on écrit simplement que le nombre de voisins d'une molécule B est égal à zr. On trouve dès lors que les nombres de contacts AA, BB et AB entre molécules situées dans la couche sont respectivement :

$$\frac{\mathfrak{N}^c\,zl\,(\varphi_A^c)^2}{2} \quad \frac{\mathfrak{N}^c\,zl\,(\varphi_B^c)^2}{2} \quad \mathfrak{N}^c\,zl\,\varphi_A^c\,\varphi_B^c \tag{81}$$

Les nombres de contacts AA, BB et AB entre la couche et le feuillet sous-jacent sont respectivement :

$$\mathfrak{N}^c\,zm\,\varphi_A^c\,\varphi_A^l \quad \mathfrak{N}^c\,zm\,\varphi_B^c\,\varphi_B^l \quad \mathfrak{N}^c\,zm\,(\varphi_A^c\,\varphi_B^l + \varphi_B^c\,\varphi_A^l) \tag{82}$$

On calculerait semblablement les nombres de contacts dans chaque feuillet et entre chaque feuillet et le feuillet suivant. On trouve ainsi pour l'énergie configurationnelle du système :

$$\begin{aligned}
E_{conf} = {} & \mathfrak{N}^c\,lz\Big[\frac{1}{2}(\varphi_A^c)^2\,\varepsilon_{AA} + \frac{1}{2}(\varphi_B^c)^2\,\varepsilon_{BB} + \varphi_A^c\,\varphi_B^c\,\varepsilon_{AB}\Big] \\
& + \mathfrak{N}^c\,mz\Big[\varphi_A^c\,\varphi_A^l\,\varepsilon_{AA} + \varphi_B^c\,\varphi_B^l\,\varepsilon_{BB} + (\varphi_A^c\,\varphi_B^l + \varphi_B^c\,\varphi_A^l)\varepsilon_{AB}\Big] \\
& + K\,\mathfrak{N}^c\,lz\Big[\frac{1}{2}(\varphi_A^l)^2\,\varepsilon_{AA} + \frac{1}{2}(\varphi_B^l)^2\,\varepsilon_{BB} + \varphi_A^l\,\varphi_B^l\,\varepsilon_{AB}\Big] \\
& + \left(K - \frac{1}{2}\right)\mathfrak{N}^c\,mz\Big[(\varphi_A^l)^2\,\varepsilon_{AA} + (\varphi_B^l)^2\,\varepsilon_{BB} \\
& \qquad + 2\,\varphi_A^l\,\varphi_B^l\,\varepsilon_{AB}\Big]
\end{aligned} \tag{83}$$

où le ½ provient de ce que l'énergie d'interaction entre le Kme feuillet vers le bas et le liquide sous-jacent doit être attribuée par moitié au système que nous considérons et par moitié au reste du liquide.

Si les K feuillets du liquide, au lieu de se trouver sous la couche superficielle, s'étaient trouvés au cœur du liquide homogène, leur énergie configurationnelle aurait été :

$$\begin{aligned}
E^l_{conf} = {} & K\,\mathfrak{N}^c\,lz\Big[\frac{1}{2}(\varphi_A^l)^2\,\varepsilon_{AA} + \frac{1}{2}(\varphi_B^l)^2\,\varepsilon_{BB} + \varphi_A^l\,\varphi_B^l\,\varepsilon_{AB}\Big] \\
& + K\,\mathfrak{N}^c\,mz\Big[(\varphi_A^l)^2\,\varepsilon_{AA} + (\varphi_B^l)^2\,\varepsilon_{BB} + 2\,\varphi_A^l\,\varphi_B^l\,\varepsilon_{AB}\Big]
\end{aligned} \tag{84}$$

Le supplément d'énergie de configuration dû à la présence de la couche est la différence entre les expressions (83) et (84), c'est-à-dire :

$$E^c_{\text{conf}} = \mathfrak{N}^c \, lz \Big[\frac{1}{2} (\varphi^c_A)^2 \, \varepsilon_{AA} + \frac{1}{2} (\varphi^c_B)^2 \, \varepsilon_{BB} + \varphi^c_A \, \varphi^c_B \, \varepsilon_{AB} \Big]$$
$$+ \mathfrak{N}^c \, mz \Big[\varphi^c_A \varphi^1_A \varepsilon_{AA} + \varphi^c_B \varphi^1_B \varepsilon_{BB} + (\varphi^c_A \varphi^1_B + \varphi^c_B \varphi^1_A) \varepsilon_{AB} \Big]$$
$$- \frac{1}{2} \mathfrak{N}^c \, mz \Big[(\varphi^1_A)^2 \varepsilon_{AA} + (\varphi^1_B)^2 \varepsilon_{BB} + 2 \varphi^1_A \varphi^1_B \varepsilon_{AB} \Big] \quad (85)$$

En introduisant la grandeur α définie en (9), on écrit encore (85) sous la forme :

$$E^c_{\text{conf}} = \frac{1}{2} \mathfrak{N}^c \, z \, (l + m) \, (\varphi^c_A) \, \varepsilon_{AA} + \varphi^c_B \, \varepsilon_{BB} \quad (86)$$
$$+ \frac{\mathfrak{N}^c}{\mathfrak{N}} \alpha l \, \varphi^c_A \, \varphi^c_B + \frac{\mathfrak{N}^c}{\mathfrak{N}} \alpha m (\varphi^c_A \varphi^1_B + \varphi^c_B \varphi^1_A - \varphi^1_A \varphi^1_B)$$

Le premier terme représente l'énergie configurationnelle de la couche dans le cas où $\alpha = 0$, c'est-à-dire dans le cas des solutions athermiques. On en déduit que l'énergie libre de couche est de la forme :

$$F^c = F^c_{\text{atherm}} + \frac{\mathfrak{N}^c}{\mathfrak{N}} \alpha \, l \, \varphi^c_A \, \varphi^c_B + \frac{\mathfrak{N}^c}{\mathfrak{N}} \alpha m \, (\varphi^c_A \, \varphi^1_B$$
$$+ \varphi^c_B \, \varphi^1_A - \varphi^1_A \, \varphi^1_B) \quad (87)$$

En tenant compte de ce que $\varphi^1_A + \varphi^1_B = 1$ et en utilisant (52), on écrira encore cette expression sous la forme :

$$F^c = F^c_{\text{atherm}} + \frac{\alpha l}{\mathfrak{N}} \frac{\mathfrak{N}^c_A \, r \, \mathfrak{N}^c_B}{\mathfrak{N}^c_A + r \mathfrak{N}^c_B} + \frac{\alpha m}{\mathfrak{N}} [\mathfrak{N}^c_A \, (\varphi^1_B)^2$$
$$+ r \, \mathfrak{N}^c_B \, (\varphi^1_A)^2] \quad (88)$$

d'où l'on tire les expressions (65) des potentiels chimiques en dérivant partiellement par rapport à $\mathfrak{N}^c_A$ ou $\mathfrak{N}^c_B$ et en multipliant par le nombre d'AVOGADRO.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. SCHUCHOWITSKY. — *Acta Physicochimica U.R.S.S.* (1944), **19**, 176, 508.

(2) J. W. BELTON et M. G. EVANS. — *Tr. Far. Soc.* (1945), **41**, 1.

(3) E. A. GUGGENHEIM. — *Tr. Far. Soc.* (1945), **41**, 150.

(4) R. DEFAY et I. PRIGOGINE. — *Tr. Far. Soc.* (1950), **46**, 199.

(5) S. ONO. — *Mem. of Faculty of Engin., Kyushu Univ.* (1947), **10**, 195 ; *J. Phys. Soc. Japan* (1951), **6**, 309.

(6) I. PRIGOGINE. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 33.

(7) I. PRIGOGINE et L. SAROLÉA. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 807.

(8) I. PRIGOGINE et J. MARÉCHAL. — *J. of Coll. Sc.* (1952), **7**, 122.

(8 *a*) J. MARÉCHAL. — *Tr. Far. Soc.* (1952), **48**, 601 ; *Bull. Soc. Chim. Belg.* (1952), **61**, 149.

(9) J. D. VAN DER WAALS et Ph. KOHNSTAMM. — *Lehrbuch der Thermostatik*, 3e édit., Leipzig (1927), p. 318 et suiv.

(10) G. BAKKER. — *Théorie de la couche capillaire plane des corps purs*, Coll. Scientia, Gauthier-Villars, Paris (1911).

(11) G. BAKKER. — *La couche capillaire des corps purs, ibid.* (1912).

(12) G. BAKKER. – *Kappilarität und Oberflächenspannung (Handbuch Exper. Physik).* Akad. Verlags., Leipzig (1928).

(13) R. C. TOLMAN. — *J. Chem. Physics* (1949), **17**, 333.

(14) J. G. KIRKWOOD et Fr. P. BUFF. — *J. Chem. Physics* (1949), **17**, 338.

(15) T. L. HILL. — *J. Phys. Chem.* (1952), **56**, 526.

(16) A. HARASIMA. — *J. Phys. Soc. Japan* (1953), **8**, 343.

(17) O. K. RICE. — *J. Phys. Chem.* (1927), **31**, 207.

(18) R. DEFAY. — *Etude Thermodynamique de la Tension Superficielle*, 1 vol., 372 p., Gauthier-Villars, Paris (1934). Groupement de communications à l'Ac. roy. de Belg. (1929) à (1934).

(19) I. PRIGOGINE et R. DEFAY. — *J. Chim. Phys.* (1949), **46**, 367.

(20) R. DEFAY. — *J. Chim. Phys.* (1949), **46**, 375.

(21) R. DEFAY et I. PRIGOGINE. — *Tension superficielle et Adsorption*, 1 vol., 295 pages, Desoer, Liége (1951).

(22) R. H. FOWLER et E. A. GUGGENHEIM. — *Statistical thermodynamics*, Cambridge, University Press (1939).

(23) G. S. RUSHBROOK. — *Introduction to Statistical Mechanics*, Oxford, Univ. Press (1949).

(24) I. PRIGOGINE. — *Etude thermodynamique des Phénomènes irréversibles*, Thèse Univ. Bruxelles (1945), Desoer, Liége (1947).

(25) Th. DE DONDER. — *L'Affinité* (rédact. nouv. par P. VAN RYSSELBERGHE), Gauthier-Villars (1936).

(26) P. J. FLORY. — *J. Chem. Phys.* (1941), **9**, 660 ; (1942), **10**, 51.

(27) M. L. HUGGINS. — *J. Chem. Phys.* (1941), **9**, **440** ; *Ann. New-York Acad. Sci.* (1942), **43**, 9.

(28) R. DEFAY et J. ROBA-THILLY. — *J. of Coll. Sc.* 1954. *Supplem.* I, 36.

(29) R. DEFAY. — *Des diverses manières de définir l'adsorption*, mémoire in 8°, Ac. roy. Belg. (Cl. Sci.) (1946), **20**, n° 6.

(30) L. SARAGA et I. PRIGOGINE. — *Changements de phases*, Réunion Soc. Chim. Phys., Paris (1952).

THÉORIE DES RÉACTEURS HÉTÉROGÈNES EN RÉGIME DYNAMIQUE DE KNUDSEN

par P. LE GOFF
(Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques)
Université de Nancy

Manuscrit reçu le 18-3-54

SOMMAIRE

On appelle « réacteur hétérogène en régime dynamique de KNUDSEN », toute enceinte dans laquelle circule un gaz à une pression suffisamment basse pour que le nombre de chocs en phase gazeuse soit négligeable en comparaison du nombre de chocs sur les parois, et dans laquelle se produit un processus hétérogène.

Cette définition du réacteur peut aussi bien s'appliquer à un pore de catalyseur qu'à un récipient à l'échelle du laboratoire et le processus hétérogène peut être un transfert de matière (réaction chimique, condensation, adsorption) ou un transfert d'énergie.

On propose une nouvelle interprétation des relations de KNUDSEN sur l'écoulement des gaz dans les canalisations ; cette interprétation permet de décrire la forme et la dimension de tout réacteur, à l'aide de quatre paramètres. On propose une classification des réacteurs en quatre types fondamentaux, suivant les valeurs relatives de ces quatre paramètres.

On montre, sur quelques exemples, que cette classification permet d'appliquer le même traitement mathématique à des problèmes physiques apparemment fort éloignés les uns des autres.

INTRODUCTION

Toute installation destinée à étudier une réaction chimique hétérogène, suivant un processus continu, est effectuée dans un « réacteur », c'est-à-dire dans une enceinte (fig. 1) limitée par diverses surfaces, à savoir : la surface réactive S, la surface inerte de la paroi W, les surfaces Q_1 et Q_2 des orifices d'introduction et de pompage du fluide.

Un analyseur placé en aval, dans le courant de fluide, permet de déterminer le rendement B du réacteur. Si dN/dt est le nombre de molécules qui entrent dans le réacteur par unité de temps, $\left(\frac{dN}{dt}\right)_R = B \frac{dN}{dt}$ est le nombre de molécules décomposées dans ce même temps. De la connaissance de B, on cherche à déduire le rendement de choc élémentaire b (b est encore la probabilité qu'a *chaque* molécule de réagir, au cours de *chaque* choc sur la surface réactive S). Ce problème est d'une importance fondamentale pour la conception des réacteurs continus industriels et de nombreux auteurs [1] en ont proposé des solutions mathématiques diverses.

Dans un autre ordre d'idées, les spécialistes de la catalyse hétérogène se sont préoccupés de déterminer l'influence de la porosité des catalyseurs sur la vitesse des réactions hétérogènes. On a observé, en effet, depuis longtemps, que la vitesse d'une réaction catalytique n'est pas toujours proportionnelle à la surface *totale* du catalyseur, telle qu'elle est mesurée par la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER. Ce phénomène peut être attribué à une plus ou moins grande accessibilité aux gaz de la fraction interne de cette surface. De nombreux auteurs [2] et en particulier A. WHEELER [2] ont développé des études théoriques de ce problème.

Or, chaque pore isolé d'un catalyseur peut être considéré comme un micro-réacteur hétérogène comportant une surface réactive (centres actifs), une paroi (surface inerte du catalyseur), un (ou plusieurs) orifice d'introduction et de pompage des gaz (extrémités du pore).

Il apparaît donc que les mêmes théories mathématiques doivent pouvoir aussi bien rendre compte du fonctionnement d'un réacteur macroscopique, à l'échelle humaine, qu'interpréter l'influence de la structure poreuse microscopique du catalyseur, sur la vitesse de la réaction.

De fait, l'expression reliant le rendement d'un réacteur B, au rendement de choc élémentaire b, ne sera indépendante de la dimension absolue de ce réacteur, que dans la mesure où les lois qui régissent l'écoulement du fluide dans cette enceinte en sont également indépendantes. Malheureusement, dans le cas des liquides, comme pour les gaz sous fortes pressions, divers phénomènes tels que les convections, turbulences, etc... apportent des perturbations, difficilement calculables, qui sont liées aux dimensions des récipients,

Si, par contre, la pression du gaz dans un réacteur donné est suffisamment basse pour que le libre parcours moyen des molécules soit supérieur aux dimensions moyennes de cette enceinte, le nombre de chocs intermoléculaires dans la phase gazeuse sera négligeable devant le nombre de chocs sur les parois. Ce cas particulier (dit « régime de KNUDSEN ») ne comporte, on le sait, aucune perturbation de convection ni de turbulence ; il peut être traité mathématiquement avec une bonne approximation.

Dans la présente étude, nous traiterons ce cas des « *réacteurs hétérogènes de gaz en régime de* KNUDSEN *dynamique* ». Remarquons que cette théorie s'appliquera par exemple à un pore d'un diamètre de l'ordre du 1/10 de micron, d'un catalyseur opérant à la pression atmosphérique, aussi bien qu'à un vase mesurant, en moyenne, quelques centimètres et contenant du gaz sous une pression inférieure à 10^{-3} mm. Hg.

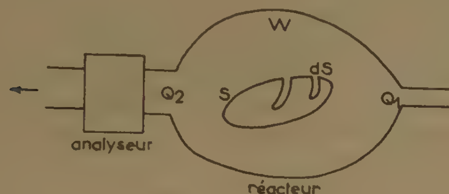


FIG. 1

Dans ce dernier cas, d'ailleurs, il sera possible d'appliquer doublement notre théorie : supposons en effet que le catalyseur soit lui-même très poreux au point que l'aire géométrique externe de ce solide soit essentiellement constituée d'orifices de pores. On appliquera une première fois la théorie pour relier le rendement du réacteur B au rendement de choc *b*, rapporté à la surface géométrique ; et une deuxième fois, on considérera que l'élément de surface géométrique *d*S constitue l'embouchure d'un pore, pour exprimer le rendement de choc géométrique, comme un rendement de microréacteur *b*, en fonction du rendement de choc élémentaire β, sur un élément de surface active *d*σ, à l'intérieur de ce pore.

LOIS DU RÉGIME DE KNUDSEN DYNAMIQUE

1. Relation fondamentale de Knudsen.

Quand un gaz circule en régime de KNUDSEN dans une canalisation, il s'y établit un gradient de pression dont KNUDSEN a été le premier à formuler une expression mathématique :

$$p_1 - p_2 = R_{12} \cdot \frac{m}{\sqrt{C^*}} \cdot \frac{dN}{dt} \qquad (1)$$

p_1 et p_2 sont les pressions aux deux points d'abscisse x_1 et x_2 de la canalisation, C* est la concentration gazeuse spécifique (nombre de molécules par cm³ sous la pression unitaire), m est la masse moléculaire et dN/dt est le débit qui est constant, par hypothèse, tout le long de la canalisation. R_{12} est la « résistance » de la canalisation entre les points x_1 et x_2, dont KNUDSEN a donné l'expression approximative suivante :

$$R_{12} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_{x_1}^{x_2} \frac{O_x}{Q^2_x} \, dx \qquad (2)\ (*)$$

Q_x est l'aire de la section droite au point courant d'abscisse x et O_x est le périmètre de cette section.

KNUDSEN déduisait la relation (1) de l'expression classique de la théorie cinétique des gaz :

$$g = \frac{1}{4} C \bar{v} \qquad (3)$$

dans laquelle g est la densité de chocs (nombre de chocs par cm² et par seconde) sur toute surface matérielle au contact d'un gaz dont la concentration est C ; $\bar{v}$ est la vitesse arithmétique moyenne des molécules de ce gaz.

KNUDSEN avait signalé (et CLAUSING a démontré plus rigoureusement) que la seule condition nécessaire à la validité des expressions (1) et (2) est la loi que l'on a coutume d'appeler « loi du cosinus » et qui s'énonce : les directions de ré-émission des molécules qui ont frappé une paroi, sont réparties d'une manière isotrope et sont, en particulier, indépendantes des directions d'incidence de ces molécules. On remarquera, notamment, que la relation (3) n'implique pas la distribution des vitesses moléculaires suivant la loi de MAXWELL-BOLTZMANN.

2. Expressions nouvelles de la relation fondamentale de Knudsen.

On peut donner à la relation (1) deux formes totalement différentes, suivant que l'on envisage le sort de chaque molécule individuelle, ou qu'au contraire on examine le mouvement de diffusion d'ensemble.

a) En utilisant la loi des gaz parfaits, la relation (1) s'écrit en fonction des concentrations :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\sqrt{2\pi}}{R_{12}} \cdot \frac{\bar{v}}{4} \cdot (C_1 - C_2) \qquad (4)$$

(*) Pour les calculs pratiques de résistances de canalisation de formes usuelles, on se reportera, par exemple, à l'ouvrage de S. DUSHMAN (réf. 3, pages 90 à 125).

mais on sait que l'expression générale de la vitesse de diffusion sous haute pression est :

$$\frac{dN}{dt} = D_0 \cdot Q \cdot \frac{dC}{dx} \qquad (5)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion ordinaire $\left[\text{avec } D_0 \# \frac{1}{3} \cdot \bar{v}\lambda\right]$. On peut chercher à donner à la relation fondamentale (1) une forme analogue à la relation précédente, et à définir ainsi un « coefficient de diffusion de KNUDSEN » D_K.

Ecrivons la relation (4) :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\bar{v}}{4} \Gamma_{12} (C_1 - C_2) \quad \text{en posant } \Gamma_{12} = \frac{\sqrt{2\pi}}{R_{12}}.$$

Γ_{12} étant l'inverse d'une résistance, nous l'appelons la conductance propre. On remarquera que Γ a la dimension d'une surface.

Pour un élément de canalisation de rayon r et de longueur dx, on calcule facilement :

$$\Gamma_{dx} = \frac{8 \pi r^3}{3\, dx}$$

D'où :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\bar{v}}{4} \Gamma_{dx}\, dc \;.\; = \frac{2 \pi r^3 \bar{v}}{3} \frac{dC}{dx} \qquad (6)$$

En identifiant les relations (5) et (6), il vient :

$$\boxed{D_K = \frac{2 r\bar{v}}{3}} \qquad (7)$$

Cette notion de « coefficient de diffusion de KNUDSEN » a d'ailleurs déjà été utilisée par plusieurs auteurs [2].

b) Essayons maintenant d'interpréter la relation fondamentale de KNUDSEN, en fonction du sort de chaque molécule individuelle :

En introduisant les surfaces Q_1 et Q_2, on peut écrire la relation (4) sous la forme :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\sqrt{2\pi}}{Q_1 R_{12}} \cdot \frac{Q_1 \bar{v} C_1}{4} - \frac{\sqrt{2\pi}}{Q_2 R_{12}} \cdot \frac{Q_2 \bar{v} C_2}{4}$$

le débit dN/dt de notre élément de canalisation apparaît donc comme la différence de deux termes. Examinons l'un de ces termes, le premier, par exemple :

On sait que $Q_1\bar{v}C_1/4$ représente le nombre de molécules qui traversent la section Q_1, par seconde, dans chaque sens. Nous appelons sens positif, le sens allant de x_1 et x_2 et écrivons :

$$\frac{dN_{12}}{dt} = P_{12} \cdot \frac{Q_1 \bar{v} C_1}{4} \qquad \text{avec } P_{12} = \frac{\sqrt{2\pi}}{Q_1 R_{12}}$$

On peut donc dire que, sur toutes les molécules qui traversent la section Q_1 positivement, seule la fraction P_{12} atteindra ultérieurement la section Q_2. En considérant chaque molécule individuelle traversant Q_1 positivement, on peut encore énoncer que P_{12} est la probabilité qu'a cette molécule de traverser ultérieurement Q_2. Complémentairement, cette même molécule a la probabilité $(1 - P_{12})$ de ne jamais atteindre Q_2, et donc de sortir de l'élément de canalisation, en retraversant Q_1 négativement.

Suivant cette interprétation, le débit net dN/dt de l'élément de canalisation est la résultante de deux débits, *complètement indépendants*, circulant en sens inverse :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_{12}}{dt} - \frac{dN_{21}}{dt} = P_{12}\, Q_1\, g_1 - P_{21}\, Q_2\, g_2 \qquad (8)$$

P_{12} et P_{21} sont des nombres qui expriment les probabilités respectives qu'a une molécule qui rentre dans l'élément de canalisation par une extrémité, de sortir par l'autre extrémité.

Ces nouvelles notions de « probabilités de traversée » nous seront d'une grande utilité pour l'analyse mathématique du fonctionnement des réacteurs hétérogènes (un calcul annexe en donne, d'ailleurs, un exemple).

Dans les applications ultérieures, nous serons amenés, suivant la commodité des raisonnements, à adopter l'un ou l'autre des points de vue précédents, faisant appel soit au coefficient de diffusion D_K, soit aux probabilités de traversée P_{12} et P_{21}.

DÉFINITION ET CLASSIFICATION DES RÉACTEURS

Considérons une canalisation de section et forme quelconques, reliant deux récipients. Nous supposerons que la concentration C_g du gaz dans le premier

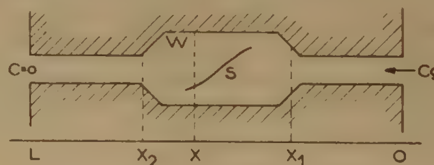


FIG. 2

récipient reste constante pendant la durée des expériences, tandis que la pression dans le second reste au contraire toujours nulle, du fait d'un pompage suffisamment rapide.

L'élément de canalisation compris entre les sections x_1 et x_2 constitue le réacteur, dont la paroi comporte une surface réactive d'aire S et une surface inerte d'aire W.

Le débit de gaz, en l'absence de réaction chimique, s'écrit indifféremment :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\bar{v}}{4} \Gamma_{OL} C_0 = \frac{\bar{v}}{4} \Gamma_{OX} (C_0 - C_x) = \frac{\bar{v}}{4} \Gamma_{XL} C_x \quad (9)$$

Notons d'abord que ces égalités permettent de retrouver simplement la règle d'addition des inverses des conductances :

$$\frac{1}{\Gamma_{OL}} = \frac{1}{\Gamma_{OX}} + \frac{1}{\Gamma_{XL}} \quad (10)$$

Notons de plus que l'on peut considérer la conductance Γ_{XL} comme une « section efficace de pompage » au point d'abscisse x : tout se passe, en effet, comme si la section vraie Q_x en ce point était remplacée par une surface plus petite Γ_{XL}, telle que toute molécule traversant positivement cette surface « efficace » aurait la certitude d'être ultérieurement pompée.

Etablissons enfin la relation entre les concentrations stationnaires C_1 et C_2 aux deux extrémités x_1 et x_2 du réacteur :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{1}{1 + \frac{\Gamma_{X_2L}}{\Gamma_{X_1X_2}}} \quad (11)$$

Il apparaît que la pression sera d'autant plus uniforme dans le réacteur ($C_1 \# C_2$) que la section efficace de pompage à la sortie, Γ_{X_2L}, sera plus petite en comparaison de la conductance propre $\Gamma_{X_1X_2}$ du réacteur.

Pour simplifier la nomenclature, nous désignerons désormais par Γ_R la conductance propre du réacteur et par q la section efficace de pompage de l'orifice de sortie, ce qui nous permet de ré-écrire la relation (11) :

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{1}{1 + \frac{q}{\Gamma_R}} \quad (11\ bis)$$

Cette relation nous conduit à distinguer deux grandes classes de réacteurs, à savoir :

— *les réacteurs courts*, dans lesquels le rapport q/Γ_R est inférieur à 1 ou voisin de 1 ;

— *les réacteurs longs*, dans lesquels ce rapport est au contraire très supérieur à 1.

Supposons en effet qu'il existe une réaction chimique sur la surface S de la paroi. Au niveau de chaque section d'abscisse x, apparaît une compétition entre deux modes de disparition des molécules :

1) la réaction chimique résultant d'un choc sur la surface S avec un rendement $b \leq 1$;

2) la « réaction » de pompage résultant d'un choc sur la section efficace de pompage q_x, où le rendement est égal à 1 par définition.

Si le réacteur est du type court, la section efficace de pompage q_x est constante dans tout le réacteur et la concentration stationnaire baissera uniformément dans tout le volume du réacteur.

Si le réacteur est du type long, au contraire, l'influence de la réaction chimique sur la répartition des concentrations stationnaires tout le long du réacteur, sera beaucoup plus complexe et son expression mathématique plus difficile à établir.

Dans chacune de ces deux grandes classes de réacteurs, nous distinguerons de plus les cas extrêmes, suivant que la paroi du réacteur sera essentiellement constituée de la surface réactive S ou, qu'au contraire, la surface inerte W sera prépondérante.

En résumé, la géométrie de tout réacteur hétérogène en régime de KNUDSEN dynamique pourra être entièrement décrite par quatre grandeurs : Γ_R, q, S et W, comparables entre elles puisqu'ayant, toutes quatre, la dimension de surface.

Nous reproduisons dans la figure 3, les caractéristiques de ces quatre types extrêmes fondamentaux et donnons quelques exemples pratiques afin d'illustrer notre classification.

Pour chacun de ces types, le premier exemple (4e colonne) est celui d'un réacteur macroscopique, c'est-à-dire d'un vase-laboratoire dont les dimensions moyennes seraient de quelques centimètres, si la pression d'utilisation est inférieure à 10^{-3} mm. Hg.

Le deuxième exemple (5e colonne) est un réacteur microscopique, représentant un pore de catalyseur dont la dimension moyenne serait inférieure à 0,1 μ pour une expérience effectuée à la pression atmosphérique. Dans ces pores de catalyseur, les orifices d'entrée et de sortie des gaz sont évidemment confondus, mais nos définitions restent, par ailleurs, les mêmes : S est la surface active et W la surface empoisonnée. La surface totale vraie, telle que la détermine la méthode d'adsorption de gaz de BRUNAUER, EMMETT et TELLER, est la somme (S + W), tandis que la surface q représente à peu de chose près la surface géométrique calculée d'après les dimensions macroscopiques du grain de catalyseur.

Le facteur de rugosité $\mathcal{R}$ peut donc être assimilé au rapport $\frac{S + W}{q}$ tandis que la fraction de surface active φ est voisine du rapport $\frac{S}{W + S}$:

$$\mathcal{R} \# \frac{S + W}{q} \qquad \varphi \# \frac{S}{S + W} \quad (12)$$

Divers auteurs, et notamment THIELE et WHEELER [2] ont développé une théorie de la porosité des

catalyseurs, qui rend compte de la plupart des faits expérimentaux ; nous montrerons, ultérieurement, comment les notions nouvelles, introduites ici, de « rendement de réacteur, de probabilité de traversée, de classe de réacteur, etc... », apportent des renseignements supplémentaires et conduisent parfois à modifier légèrement cette théorie.

Intérêt et applications de la classification des réacteurs

Nous n'avons, jusqu'à présent, parlé que de réaction *chimique* sur la surface S, et avons défini le rendement de choc élémentaire *b*, comme la probabilité qu'a chaque molécule de réagir, au cours de chaque choc sur la surface S.

TYPE	Définition du TYPE	Propriétés	Réacteur macroscopique		Réacteur microscopique		
			TYPE	Exemple	TYPE	Image d'un pore de catalyseur	Propriété du catalyseur
I	réacteur court à grande surface réactive	$\Gamma_R \gtrsim q$ $S \gg W$	I a	" corps noir " utilisé comme source de rayons moléculaires	I b		$\mathcal{R} \approx 1$ $\varphi \approx 1$
II	réacteur court à petite surface réactive	$\Gamma_R \gtrsim q$ $S \ll W$	II a	ampoule de verre contenant un filament catalytique	II b		$\mathcal{R} \approx 1$ $\varphi \ll 1$
III	réacteur long à grande surface réactive	$\Gamma_R \ll q$ $S \gg w$	III a	four tubulaire long sans garnissage	III b		$\mathcal{R} \gg 1$ $\varphi \approx 1$
IV	réacteur long à petite surface réactive	$\Gamma_R \ll q$ $S \ll W$	IV a	four tubulaire long contenant quelques grains de catalyseur	IV b		$\mathcal{R} \gg 1$ $\varphi \ll 1$

Fig. 3. — Classification des réacteurs

Mais b pourrait aussi bien représenter la probabilité qu'a chaque molécule d'être *condensée* au cours de chaque choc sur S ; b serait alors le « coefficient de condensation élémentaire ». Le réacteur est, dans ce cas, un condenseur, et le rendement B du réacteur est une mesure de l'efficacité totale de ce condenseur.

b pourrait également représenter le coefficient d'accommodation de l'énergie des molécules, c'est-à-dire la probabilité qu'a chaque molécule de se mettre en équilibre énergétique avec la surface S, au cours de chaque choc. Le réacteur est, alors, un échangeur de température (la surface active S pouvant être plus chaude ou plus froide que les molécules incidentes) et le rendement B est encore une mesure de l'efficacité de cet échangeur.

L'intérêt de la classification proposée ci-dessus ne réside donc pas tant dans un effort de synthèse et d'harmonie que dans le fait qu'elle rapproche des études théoriques élaborées dans des domaines apparemment fort éloignés les uns des autres, et dont la confrontation apporte de nouveaux éléments à chacune d'elles.

Ci-après, sont rassemblés quelques exemples de réacteurs macroscopiques expérimentaux, entrant dans le cadre de notre classification.

Exemples de réacteurs des types I et II.

Premier exemple. — Un montage expérimental du type I, fréquemment utilisé est celui destiné à mesurer les tensions de vapeur de solides ou de liquides par la méthode dite « d'effusion de KNUDSEN ». On sait que, dans cette technique, une enceinte presque entièrement fermée (corps noir moléculaire) est alimentée en gaz par l'évaporation d'une phase condensée (liquide ou solide), tandis qu'un très petit orifice laisse sortir de l'enceinte un « rayon moléculaire ». De la mesure de l'intensité de ce rayon, on peut déduire la concentration stationnaire des molécules en amont de l'orifice, soit, en définitive, la pression stationnaire p dans l'enceinte.

Il est évident que cette pression p n'est pas, en toute rigueur, égale à la tension de vapeur p_0 de la phase condensée, mais lui est toujours inférieure ; la valeur stationnaire p résulte en effet d'un équilibre entre les vitesses d'évaporation de la phase condensée et d'effusion par l'orifice de sortie. On conçoit donc que le rapport $\frac{p}{p_0}$ (toujours inférieur à 1), dépende des valeurs relatives de la surface d'évaporation S de la section efficace de l'orifice de sortie q, et de la conductance Γ_R de l'élément de canalisation qui sépare les surfaces S et q.

On a, depuis longtemps, reconnu cette cause d'erreur et diverses études lui ont été consacrées [4]. Cette question est revenue d'actualité à la suite des nouveaux résultats expérimentaux de P. GOLDFINGER [5] dans le problème encore discuté de la vitesse de vaporisation du carbone.

Deuxième exemple. — A la suite des travaux fondamentaux de I. LANGMUIR [6], au cours des années 1912-1919, sur les réactions de gaz à la surface de filaments incandescents contenus dans des ampoules de verre, une technique s'est développée pour l'étude des réactions hétérogènes : elle consiste à faire circuler le gaz à très basse pression et grande vitesse, dans le récipient contenant la surface réactive ; cette technique présente le grand intérêt d'éliminer presque toutes les réactions secondaires et permet d'atteindre les processus primaires de réactions de surface.

Cette méthode, peu utilisée pendant une vingtaine d'années [7] a conduit récemment à de remarquables résultats dans le problème de la combustion du carbone étudiée par X. DUVAL [8] et dans celui de la décomposition de molécules organiques sur filaments de platine, étudiée par A. J. B. ROBERTSON [9].

Mais il n'est pas exclu, *a priori*, que certains paramètres tels que la nature et la température de la paroi de l'enceinte, la forme du filament réactif, le coefficient d'accommodation de l'énergie interne des molécules, etc... aient une influence appréciable sur la vitesse apparente de la réaction chimique. Nous montrerons que ces phénomènes peuvent facilement s'interpréter à l'aide des grandeurs introduites dans le présent travail.

Troisième exemple. — Dans un exposé préliminaire [10] nous avons d'ailleurs déjà sommairement traité un exemple de réacteur du type II et étudié le problème de la concentration stationnaire, dans un réacteur, de radicaux libres produits par la décomposition de molécules sur un filament porté à haute température.

Quatrième exemple. — Dans les discussions d'une récente réunion de spectrométrie de masse [11], nous avons, de même, traité la source d'ions d'un spectromètre de masse comme un réacteur de ce type, et évalué l'influence des parois sur le dosage quantitatif des radicaux libres par cet appareil.

Cinquième exemple. — Enfin la jauge de WREDE et HARTECK, qui permet de mesurer des concentrations d'hydrogène atomique, en valeur absolue, est un bon exemple de réacteur du type II_b.

Exemples de réacteurs des types III et IV.

On sait que la méthode des « miroirs » de Paneth-Rice [12] consiste à faire circuler, à grande vitesse un gaz aisément dissociable dans un tube cylindrique comportant successivement : un four, dans lequel les molécules donnent naissance à des radicaux libres, une paroi de verre sur laquelle les radicaux peuvent éventuellement se recombiner, et enfin un « miroir » métallique, attaqué par les radicaux libres restants. Cet ensemble assez complexe peut encore être considéré comme une série de trois réacteurs : en l'absence de réactions secondaires dans la phase gazeuse, on pourrait encore atteindre les vitesses absolues des diverses réactions à l'aide des grandeurs définies plus haut. Il se trouve, malheureusement, que la plupart des expérimentateurs ont opéré dans des conditions telles que les chocs intermoléculaires de la phase gazeuse sont beaucoup trop nombreux pour pouvoir être négligés. (Exemple : diamètre du tube de l'ordre de 1 cm, pression de l'ordre de 1 mm Hg.)

Paneth et Herzfeld [13] ont d'ailleurs traité mathématiquement ce problème, par la méthode de la diffusion ordinaire sous haute pression. Nous verrons, cependant, que le traitement de ce même problème, par notre méthode générale, est beaucoup plus simple et conduit souvent à une approximation suffisante.

Autres exemples.

Il est possible de trouver, dans le domaine de la technique du vide, de nombreux exemples d'appareils qui entrent dans notre classification.

Tel est le cas des pièges à basse température [14] destinés à condenser sélectivement une vapeur, dans un mélange de gaz circulant en régime de Knudsen dans une canalisation : on peut relier le rendement de ce condenseur B, au coefficient élémentaire de condensation b par des relations tout à fait identiques à celles que nous proposerons pour les réacteurs chimiques.

On peut encore citer le problème de l'efficacité des « baffles » [15] ou chicanes refroidies destinées à empêcher la migration des vapeurs d'huiles des pompes à diffusion, etc...

En conclusion, ces quelques exemples ont montré que des problèmes physiques apparemment très différents devaient pouvoir se traiter mathématiquement de façons analogues, et que des théories déjà élaborées pour certains cas, devraient faciliter l'interprétation de phénomènes très divers.

Dans des publications ultérieures, nous développerons les théories mathématiques complètes des divers types de réacteurs de notre classification.

ANNEXE

Exemple d'utilisation des définitions précédentes.

Comme exemple d'utilisation de la théorie précédente, nous démontrerons une formule générale qui nous servira ultérieurement et qui relie le rendement *vrai* d'un réacteur (d'un type « b ») au rendement *apparent* de ce réacteur, supposé relié à une canalisation de résistance propre non négligeable.

Supposons par exemple qu'une fissure dans la surface d'un solide mette en communication la phase gazeuse libre avec un volume intérieur, confiné, où se produit la réaction chimique hétérogène (voir fig. 4).

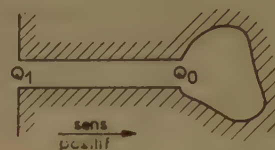


FIG. 4

Soit b le rendement de la réaction dans ce volume intérieur : cela signifie, rappelons-le, que si n molécules entrent dans ce réacteur (en franchissant positivement la section Q_0), bn molécules réagiront, tandis que $(1 - bn)$ molécules refranchiront cette même section Q_0 négativement, sans avoir réagi.

Nous appelons encore P la probabilité qu'a une molécule qui rentre dans la canalisation (Q_1, Q_0) par une extrémité, de sortir par l'autre extrémité. Cette définition revient à confondre les valeurs individuelles de Q_1 et Q_0, selon la relation (5).

Nous appelons B le rendement apparent de l'ensemble du système constitué du réacteur et de sa canalisation. B est le rapport du nombre de molécules qui réagissent au nombre de molécules qui franchissent positivement la section Q_1.

Nous cherchons la relation entre B, P et b, et dans ce but, nous dénombrons les molécules qui ressortent de Q_1 sans avoir réagi. Montrons que ce nombre est :

$$N(1 - B) = \underbrace{N(1 - P)}_{1^{er}\text{ terme}} + \underbrace{NP(1 - b)P}_{2^{e}\text{ terme}}$$
$$+ \underbrace{NP(1 - b)(1 - P)(1 - b)P}_{3^{e}\text{ terme}}$$
$$+ \underbrace{NP(1 - b)[(1 - P)(1 - b)]^{Z} . P}_{(Z + 1)^{me}\text{ terme}} + \ldots \quad (13)$$

En effet :

le 1er terme représente le nombre de molécules qui sont « réfléchies » par la paroi de la canalisation et ressortent en franchissant Q_1, négativement, sans avoir atteint Q_0 ;

le 2e terme est le nombre de molécules qui : franchissent Q_0 et entrent donc dans le réacteur, - en ressortent sans y avoir réagi, puis - retraversent la canalisation de Q_0 à Q_1 ;

le 3e terme est le nombre de molécules qui : franchissent Q_0 et entrent dans le réacteur, - en ressortent sans avoir réagi, - sont « réfléchies » sur les parois de la canalisation et entrent à nouveau dans le réacteur, - en ressortent encore sans avoir réagi, - traversent finalement la canalisation de Q_0 à Q_1 ;

le $(Z + 1)^{me}$ terme est, de même, le nombre de molécules qui franchissent Z fois, dans chaque sens, la section Q_0, et sortent définitivement du système, après le Z^{me} aller et retour, sans jamais avoir réagi.

L'expression (13) peut encore s'écrire :

$$N(1-B) = N(1-P) + NP^2(1-b) \cdot \sum_{z=0}^{\infty} [(1-P)(1-b)]^z$$

$$= N(1-P) + \frac{NP^2(1-b)}{1-(1-P)(1-b)}$$

et, après simplification, il vient :

$$B = \frac{b}{1 + b\left(\frac{1}{P} - 1\right)} \qquad (14)$$

En mettant cette relation sous la forme suivante :

$$\frac{1}{B} = \frac{1}{b} + \frac{1}{P} - 1 \qquad (15)$$

on constate une certaine analogie avec la relation (10), exprimant la combinaison des conductances propres de canalisations.

Supposons que l'élément de canalisation ($Q_1 - Q_0$) soit un cylindre à section circulaire de rayon r et de longueur L. La valeur de la résistance propre de tels tuyaux courts, a été étudiée d'une manière fort rigoureuse par CLAUSING [16]. Ses résultats, donnés sous forme de tables, n'étant pas exprimables algébriquement, nous nous contenterons de la relation approximative de S. DUSHMAN (réf. 3, page 96), qui n'introduit qu'une erreur maximum de 12 % pour les tuyaux les plus courts. On calcule, à partir de cette relation :

$$P = \frac{1}{1 + \frac{3\,L}{8\,r}} \qquad (16)$$

D'où finalement :

$$B = \frac{b}{1 + \frac{3\,L}{8\,r} \cdot b} \qquad (17)$$

Cette relation sera utilisée ultérieurement, pour l'étude de la diminution d'activité des catalyseurs, due à un empoisonnement sélectif des orifices des pores.

La présente étude a été effectuée sous la direction de M. le Professeur LETORT, en vue d'interpréter des résultats expérimentaux obtenus dans ce laboratoire. Nous lui exprimons notre respectueuse et profonde gratitude pour l'intérêt qu'il ne cesse de porter à ces travaux.

Nous adressons nos vifs remerciements à M. le Professeur BARRIOL pour les fructueuses discussions qu'il a bien voulu nous accorder.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. FARKAS et H. W. MELVILLE. — *Experimental Methods in gas reactions*, Londres, 1939, p. 296.
H. M. HULBURT. — *Ind. Eng. Chem.* (1944), **36**, 1012 ; (1945), **37**, 1063.
D. M. HURT. — *Ind. Eng. Chem.* (1943), **35**, 522.
O. A. HOUGEN et K. M. WATSON. — *Ind. Eng. Chem.* (1943), **35**, 529.
R. G. GOMER. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, p. 284.
(2) E. W. THIELE. — *Ind. Eng. Chem.* (1939), **31**, 916.
J. B. ZELDOWITSCH. — *Acta Physiko Chim. U.R.S.S.* (1939), **10**, 583.
M. A. MAYERS. — *J.A.C.S.* (1939), **61**, 2053.
C. WAGNER. — *Z. Physik. Chem.* (1943), **A 193, 1**.
N. L. SMITH et N. R. AMUNDSON. — *Ind. Eng. Chem.* (1951), **43**, 2156.
A. WHEELER. — *Advances in catalysis*, vol. III, New-York, 1951, p. 249 à 325.
J. M. DUNOYER. — *C. R.* (1949), **228**, 1729 ; *Ann. de Chim.* (1951), p. 170.
WICKE et BROTZ. — *Chem. Ing. Techn.* (1949), **21**, 219.
(3) S. DUSHMAN. — *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, 1949.
(4) K. NEUMANN. — *Z. Physik. Chem.*, 1942 **A, 191**, 284.
R. SPEISER et H. L. JOHNSTON. — *Trans. Am. Soc. Metals* (1950), **42**, 283.
C. I. WHITMAN. — *J. Chem. Phys.* (1951), **19**, p. 744 ; (1952), **20**, p. 161 et (1953), **21**, 1407.
ROSSMAN et YARWOOD. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, p. 1406.
(5) T. DŒHÆRD, P. GOLDFINGER et F. WÆLBRŒCK. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 757.
F. WÆLBRŒCK. — *Ibid.* (1952), **20**, 758.
L. BREWER. — *Ibid.* (1952), **20**, 758.
(6) I. LANGMUIR. — *J.A.C.S.* (1913), **35**, 105 ; (1913), **35**, 931 ; (1915), **37**, 1139 ; (1919), **41**, 167.
(7) L. MEYER. — *Z. Phys. Chem.* (1932), **B 17**, 385.
BELCHETZ et RIDEAL. — *Trans. Farad. Soc.* (1934), **30**, 170 ; *J.A.C.S.* (1935), **57**, 1168, 2466.
H. H. STORCH. — *J.A.C.S.* (1932), **54**, 4188.
F. O. RICE et H. T. BYCK. — *Proc. Roy. Soc.* (1931), **132 A**, p. 50.
(8) X. DUVAL. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, p. 339.
(9) A. J. B. ROBERTSON. — *Proc. Roy. Soc.* (1949), **A 199**, p. 394.
(10) P. LE GOFF. — *J. Chim. Phys.* (1953), **50**, p. 423.
(11) *Masse Spectrometry Conference* (Londres, octobre 1953) (à paraître).
(12) F. A. PANETH et HOFEDITZ. — *Ber.* (1929), **62**, 1335.
F. O. RICE et K. K. RICE. — *The aliphatic free radicals* (1953).
E. W. R. STEACIE. — *Atomic and free radicals reactions*, New-York (1946).
(13) F. PANETH et K. F. HERZFELD. — *Z. Elektrochem.* (1931), **37**, 577.
(14) NORTHRUP et VAN ATTA. — *Rev. Scient. Inst.* (1940), **11**, p. 207.
(15) R. S. MORSE. — *Rev. Scient. Instr.* (1940), **11**, p. 277.
R. L. LONGINI. — *Rev. Scient. Instr.* (1951), p. 345.
A. GUTHRIE et R. K. WAKERLING. — *Vacuum Equipement and Techniques* (Nat. Nuclear Energy Series), 1949.
(16) P. CLAUSING. — *Ann. d. Phys.* (1932), **12**, p. 961.

THÉORIE DES GAZ. XIX. LIQUÉFACTION. CONSTITUTION DES LIQUIDES ET DES SOLUTIONS

par Jacques DUCLAUX
Institut de Biologie physico-chimique, Paris

Manuscrit reçu le 21-4-54

SOMMAIRE

Extension aux liquides et aux solutions de la théorie des gaz comprimés, d'après laquelle ils seraient formés de groupes indépendants de molécules. Pseudo-liquéfaction et coexistence à la même température de deux pressions différentes de vapeur saturante.

1. Interprétation de la liquéfaction des gaz.

Elle a été donnée dans un mémoire précédent (1). La relation entre le volume et la pression à température constante (isotherme) est représentée par une courbe, dérivée d'une courbe de base (2) par dilatation. A température élevée, si le volume diminue indéfiniment, la pression augmente de manière continue et indéfiniment (fig. 1, courbe I). A une certaine température plus basse, la montée est interrompue par un point d'inflexion à tangente horizontale (courbe II). Nous sommes alors au point critique. Au-dessous de ce point, la courbe redescend après avoir atteint un maximum (courbe III), et le système devenant instable, le volume diminue à pression constante, phénomène caractéristique de la liquéfaction.

La diminution de volume n'est pas indéfinie, même si l'on suppose le covolume nul. D'après le tracé même de la courbe de base, on voit qu'après avoir passé par un minimum, la pression recommence à croître et reprend, en un point P, la même valeur qu'elle avait au maximum M. Si le volume diminue encore, la pression recommence à augmenter, et beaucoup plus vite que dans la région qui précède le maximum ; la compressibilité a diminué. Avec une restriction que nous ferons plus tard, nous considérons le point P comme représentant l'état liquide.

Nous voyons aussi, et toujours d'après le tracé de la courbe de base, que la diminution de volume à pression constante est d'autant plus grande que la température est plus basse. Tous ces résultats sont d'accord avec l'expérience. Je ne donne pas de chiffres, ceux que je pourrais fournir dans l'état actuel du travail n'étant qu'approchés (à 10 % près environ), alors qu'il doit être possible de faire beaucoup mieux.

2. Etats correspondants des liquides.

Il a été indiqué antérieurement (3) que la condition nécessaire et suffisante pour que deux gaz existent sous des états correspondants et qu'ils aient la même courbe de base. Puisque celle-ci permet aussi de connaître les conditions de la liquéfaction, deux

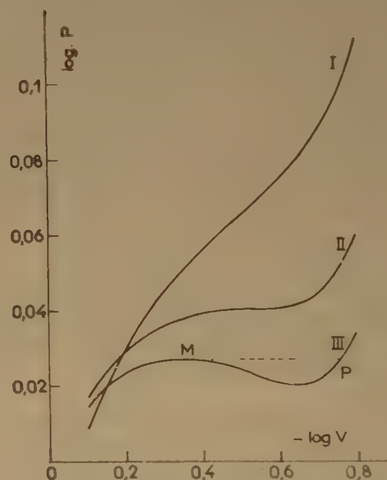


Fig. 1. — Pression de l'azote comprimé en fonction du volume. *Courbe I* : vers — 137°. *Courbe II* : à — 147° (point critique). *Courbe III* : vers — 150°. — Les courbes ont été décalées les unes par rapport aux autres pour pouvoir figurer sur le même graphique.

corps ayant des états correspondants à l'état gazeux ont aussi des états correspondants à l'état liquide ; dans ces états, ils sont *isocondensés* (3). Il faut cependant noter que la courbe de base est établie

non pas pour le gaz réel, mais pour le gaz *fictif* correspondant (4) qui diffère du gaz réel en ce que son volume est moindre d'une certaine quantité (covolume), la pression et la température étant les mêmes. Nous avons toujours admis que le covolume était indépendant de la pression et de la température et cette hypothèse s'est montrée suffisante pour les gaz, même très fortement comprimés. Il n'est pas certain qu'elle le soit encore pour les liquides, dans lesquels l'influence du covolume est beaucoup plus grande. Elle ne l'est certainement pas pour l'eau, dont le covolume dépend de la température. Nous devons donc, par prudence, considérer que la loi des états correspondants, qui est vérifiée à 1/10.000 près pour les gaz, peut n'être pour les liquides qu'une approximation : qui sera jugée par comparaison avec l'expérience.

3. Constitution des liquides.

L'hypothèse fondamentale de la théorie est que les forces à distance de Van der Waals ne jouent aucun rôle dans la compressibilité des gaz ; nous avons remplacé cette conception par celle de la formation de groupes de molécules. Aucune raison n'empêche d'étendre cette conception aux liquides ; j'ai depuis longtemps envisagé cette extension, mais sa vérification est beaucoup plus difficile et ne pourra se faire que lorsqu'il ne subsistera aucune difficulté pour les gaz. Les liquides sont donc formés de groupes de molécules, ayant une existence individuelle éphémère et sans action les uns sur les autres. Ces groupes sont de dimension diverse : ils peuvent même se réduire à une molécule unique, mais à basse température, ces molécules isolées sont rares. Elles s'échangent continuellement entre un groupe et les groupes voisins.

Cette conception n'est pas nouvelle puisqu'elle a été proposée depuis longtemps dans le cas particulier de l'eau et des liquides associés ; de plus, elle est qualitativement d'accord avec les résultats fournis par l'étude aux rayons X. Mais l'application de la loi d'action de masses et la considération des constantes de réaction permettront une comparaison beaucoup plus étendue et précise avec l'expérience.

4. Cohésion des liquides.

Nous devons immédiatement lever une objection. Tout liquide est doué de cohésion, et c'est même sa propriété fondamentale. Il peut supporter sans se rompre une pression négative, ou du moins inférieure à la pression de vapeur saturante. Il est bien connu que l'eau supporte à la température ordinaire une pression négative de plusieurs atmosphères. Plus elle est chaude et plus cette pression de rupture diminue, pour s'annuler au point critique en même temps que la tension superficielle.

Quand un liquide est ainsi tendu, sa vaporisation est irréversible.

D'après ce que nous avons vu plus haut, au point M de la courbe III (fig. 1), le volume diminue à pression constante jusqu'au point P. Mais cette diminution ne prouve pas, à elle seule, que la masse ait changé d'état, c'est-à-dire que l'état du corps en P soit l'état liquide, par opposition à l'état gazeux au point M. Il pourrait passer seulement d'un état gazeux à un autre état gazeux plus dense, mais toujours sans cohésion. De plus, en l'absence de pesanteur, on ne voit pas pourquoi il ne se formerait pas entre M et P un mélange homogène de gaz M et de gaz P, tandis que dans la réalité, il est bien certain que, même en l'absence de toute pesanteur, la partie liquide se séparerait de la partie gazeuse. Nous devons donc expliquer l'apparition de la cohésion.

Or, si le liquide est formé de groupes de molécules sans action les unes sur les autres, il semblerait qu'il doive consister en une sorte de poussière que la moindre force dispersera.

Effectivement, si les groupes étaient stables, la cohésion serait inexplicable et cette objection suffirait à renverser la théorie. Mais il faut tenir compte de leurs transformations continuelles. Il nous suffit d'admettre que lorsqu'une molécule passe d'un groupe au groupe voisin, elle reste pendant un certain temps attirée simultanément par les deux et forme entre eux un lien qui les empêche de s'écarter sous l'action d'une force extérieure. Bien entendu, ceci n'est pas proposé comme une théorie des liquides, puisque l'élément quantitatif manque ; notre seul but ici est de montrer que le fait expérimental de la cohésion n'est pas en désaccord irréductible avec la théorie.

Une conséquence de cette conception de la cohésion est qu'elle nous conduit, en appliquant le principe de continuité, à admettre que la cohésion existe déjà dans un gaz suffisamment comprimé. Mais elle s'exprime alors par un chiffre si faible que l'on ne peut imaginer aucune expérience permettant de la déceler. Un chiffre de l'ordre de 10^{-30} ou moins n'a pas de sens expérimental ; nous pouvons raisonner comme si la cohésion d'un gaz était nulle.

5. Analogie avec les solides.

L'étude de la cohésion amène à rapprocher les liquides des solides. On sait que la diminution de la chaleur spécifique des solides à basse température

est interprétée de deux manières. Une conception que nous pouvons appeler chimique consiste à admettre une association progressive des molécules à basse température avec perte de degrés de liberté. Cette conception, qui n'a jamais reçu de forme quantitative, a été dépassée et rejetée dans l'oubli par celle d'Einstein qui repose sur la quantification des mouvements internes. Il se peut que les deux conceptions soient identiques, le langage de l'une étant adapté aux faits chimiques et celui de l'autre aux propriétés physiques. On peut donc, sans revenir en arrière, se souvenir de la conception chimique qui a l'avantage de nous ramener au cas des gaz.

Dans n'importe quel état de la matière, la formation de groupes de molécules est nécessairement accompagnée de la perte de degrés de liberté. Pour un gaz sous volume constant, le phénomène le plus apparent est la diminution de pression P avec la température T, plus rapide que celle d'un gaz parfait. Pour un solide, c'est la diminution de la chaleur spécifique. La courbe qui donne, à volume constant, la valeur de P/T en fonction de T doit donc être analogue à celle qui donne la chaleur spécifique. Cette relation sera précisée dans un mémoire ultérieur.

6. Pression interne.

La conception de Van der Waals conduit à distinguer la pression extérieure (manométrique) d'une masse gazeuse de sa pression interne. Celle-ci est aussi une pression réelle : c'est celle qui s'exercerait sur un élément de surface immatériel plongé dans le gaz. Sa valeur est $(p + a/v^2)$. Dans notre théorie, il n'y a pas *pour un gaz* de pression interne ; la pression réelle est, en tous points, égale à la pression manométrique.

Mais cette égalité ne s'étend pas aux liquides, en raison de leur cohésion. Du moment qu'il existe des forces de cohésion, la pression à l'intérieur (mesurée par l'échange de quantités de mouvement) est supérieure à la pression manométrique, et nous pouvons encore parler de pression interne. Mais celle que nous considérons est très différente de celle de Van der Waals, puisqu'elle s'annule au point critique, tandis que celle de Van der Waals est voisine de la pression critique, soit de l'ordre de 50 atmosphères.

L'existence d'une cohésion rend nécessaire celle d'une tension superficielle ; nous aboutissons ainsi à une conception qui n'est pas sans analogie avec celle de Laplace, mais qui se rapproche beaucoup plus de celle de Rocard.

7. Solutions et solvatation.

Les mêmes notions doivent être étendues aux solutions. Dans celles-ci, les molécules du corps dissous s'associent à celles du solvant pour former des *groupes mixtes*. S'il est ionisé et si un des groupes mixtes porte simultanément les deux ions, il est électriquement neutre sans que pour cela la molécule ionisée soit reconstituée : nous nous rapprochons ainsi de la théorie de Debye. Si la solution est très étendue, chacun des groupes mixtes ne contient qu'une molécule (ou un ion) du corps dissous. Nous pouvons donner un sens numérique précis à la notion de solvatation ou d'hydratation : c'est le nombre moyen de molécules de solvant pour une molécule (ou un ion) du corps dissous, dans l'ensemble des groupes mixtes. Si les molécules dissoutes se portent de préférence sur les petits groupes du solvant (ou sur des molécules isolées), la solvatation sera faible. Au contraire, elle pourra être très élevée si les molécules dissoutes se portent sur les plus gros groupes. La loi d'action de masses est encore applicable et tout dépend de la valeur des coefficients K de cette loi. En résumé, on peut dire que nous avons à considérer trois sortes de coefficients K : la série des K_1 ou des K_2 qui se rapportent aux groupes du solvant et du soluté, et la série des K_{12} qui se rapportent aux groupes mixtes. Un corps M est insoluble dans un liquide L si dans l'équation schématique :

$$[M]\,[L] = K_{12}\,[ML]$$

la valeur de K_{12} est beaucoup plus grande que celle de K_1 et de K_2. Les K étant, d'après ce qui précède, en relation avec la cohésion, celle-ci doit intervenir dans les solubilités, ce qui nous rapproche des théories actuelles faisant intervenir la *densité d'énergie cohésive*. Mais le rapprochement ne va pas loin.

8. Solubilité dans les gaz.

Il se peut que le passage du gaz au liquide influe sur la grandeur des coefficients K. Mais en nous en tenant au point de vue qualitatif, nous voyons que tout corps soluble dans un liquide doit être soluble aussi dans la vapeur de ce liquide, du moment qu'elle a une densité suffisante et une température assez basse. On sait que cette solubilité a été bien souvent signalée, d'abord au voisinage du point critique, puis à plus haute température sous de plus fortes pressions. C'est elle qui doit donner le meilleur moyen de détermination des constantes K, et non pas la solubilité dans les liquides, car l'étude des gaz permet de faire agir une variable de plus, le volume spécifique pouvant être varié à volonté en même temps que la température. Je rappelle

qu'un travail très complet sur cette question très importante vient d'être publié par Robin (5). En raison de la difficulté des expériences, les données numériques sûres ne sont pas aussi nombreuses qu'on le souhaiterait.

9. Influence lyotropes.

On sait que les influences lyotropes ont été interprétées de diverses manières qui ne peuvent être discutées ici. La plupart des théories donnant prise à de fortes objections, on a été amené à admettre une modification de la structure du solvant sous l'influence du corps dissous ; cette conception est, dans le cas particulier de l'eau, en accord avec le fait expérimental que sa couleur change. Mais elle est restée jusqu'à présent difficile à comprendre. La difficulté disparaît si l'on invoque la formation des groupes mixtes : on peut très bien imaginer en effet que l'addition d'une molécule dissoute à un groupe de l'eau en modifie les propriétés, même s'il est volumineux. Le nombre des molécules « modifiées » peut être bien plus grand que celui des molécules « modifiantes », tandis qu'il en est nécessairement voisin si l'on admet la formation de complexes de nature chimique.

10. Pression maximum de vapeur.

Nous avons dit que la liquéfaction se produit au moment où, le volume diminuant, la pression commence à décroître après avoir atteint un maximum. Mais ceci n'est pas absolument exact en toutes circonstances, et l'existence de la cohésion du liquide oblige à examiner la question de plus près.

Nous avons vu aussi que nous pouvions très bien concevoir, sinon réaliser, une « pseudo-liquéfaction » qui ne donnerait pas un liquide, mais seulement un gaz plus condensé. A partir de cet état, la liquéfaction proprement dite, avec apparition d'une nouvelle phase, à température, pression et volume constants, est un phénomène secondaire irréversible, de même que la réunion de deux sphères de liquide à température, pression et volume constants est un phénomène irréversible dû à l'existence d'une tension superficielle. La pression de vapeur au-dessus d'un liquide *déjà formé* est donc un peu plus faible que la pression de « pseudo-liquéfaction », ou le volume spécifique de la vapeur un peu plus grand. L'état pseudo-liquide est instable, probablement irréalisable, quand la vapeur est pure : on comprend que son instabilité soit moindre quand elle est diluée dans un gaz inerte qui empêche mécaniquement la réunion des groupes pseudo-liquides de molécules. Peut-être même, devons-nous considérer le système ainsi formé comme parfaitement stable, car dans la nature, la sursaturation de l'air atmosphérique est très fréquente et durable en l'absence de poussières.

Nous devons donc nous attendre à trouver deux valeurs de la pression maximum ou du volume spécifique de la vapeur. La différence entre les deux diminue quand le volume de la phase liquide tend vers zéro, puisqu'à la limite, la liquéfaction et la pseudo-liquéfaction se confondent.

Dans tout ce qui précède, il n'a été fait aucune allusion aux théories actuelles des liquides et des solutions. Un examen comparatif des résultats ne pourra prendre place utilement que lorsque chacun des points que nous avons abordés sera examiné en détail.

En général, celles des théories des liquides qui ont pris une forme mathématique ne sont pas, à proprement parler, des théories des liquides réels. Les auteurs étudient seulement les propriétés de substances auxquelles ils attribuent *a priori* certaines propriétés imaginaires accessibles au calcul. Ces substances peuvent avoir une certaine ressemblance avec les liquides réels. Mais cette ressemblance ne prouve pas que ceux-ci soient constitués comme leurs modèles imaginaires.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Duclaux. — *Journ. Chim. phys.*, 1950, **47**, 873.
(2) J. Duclaux. — *Journ. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 497.
(3) J. Duclaux. — *Journ. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 641.
(4) J. Duclaux. — *Journ. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 235.
(5) S. Robin. — *Journ. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 330.

SUR LE COMPORTEMENT DILATOMÉTRIQUE ET LA RÉFRACTION DE LA GLYCÉRINE AUX ÉTATS LIQUIDE, CRISTALLIN ET VITREUX VERS LES BASSES TEMPÉRATURES

par Arno K. SCHULZ

(Institut de Physique de l'Université de la Sarre, Sarrebruk)

Manuscrit reçu le 10-5-54

SOMMAIRE

Nous avons développé pour nos mesures un procédé qui permet de mesurer la densité à l'état liquide, à l'état visqueux et à l'état solide. L'avantage de cette méthode consiste en ce que les fentes et les fêlures de la substance produites par l'abaissement de la température n'ont aucune influence sur les mesures. En outre, la formation des cavités est empêchée. Nous avons pu infirmer certains résultats de SAMSOEN concernant le passage de l'état liquide à l'état vitreux. Nous avons ensuite confirmé le comportement dilatométrique par la mesure de la réfraction moléculaire. A cet effet, nous avons construit un réfractomètre, avec lequel il est possible de mesurer des indices entre + 100° C et — 150° C.

Introduction.

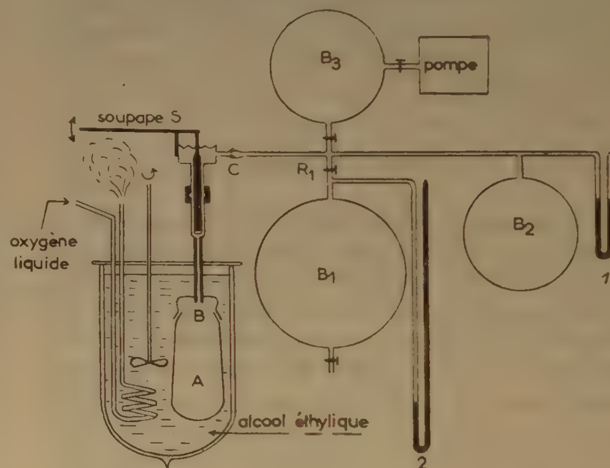
En abaissant lentement la température au-dessous du point de fusion de la phase cristalline, les liquides ont plus ou moins tendance à passer à l'état cristallin. Quand la température baisse, la probabilité de cristallisation augmente, atteint un maximum et elle commence ensuite à décroître. En refroidissant de plus en plus, la viscosité du liquide augmente jusqu'à 10^{13} poises. Puis, dans un domaine étroit de température beaucoup de propriétés physiques montrent des anomalies. La substance acquiert des propriétés que nous attribuons habituellement aux verres. L'état liquide et l'état vitreux ne possèdent pas de propriétés de symétrie et de périodicité continues dans toute la substance, mais, au moyen des rayons X, on peut montrer dans les deux états l'existence de domaines microcristallins.

Méthode de mesure de la densité.

La mesure de la densité de la glycérine en fonction de la température dans un domaine qui va de la température ambiante jusqu'au point d'ébullition de l'oxygène présente des difficultés, parce que dans ce domaine, la viscosité augmente d'environ 1 poise jusqu'à peu près 10^{13} poises au voisinage de la transformation de l'état liquide à l'état vitreux. En abaissant la température, on doit tenir compte du fait que le liquide visqueux peut se coller aux parois du récipient de mesure. Ainsi peuvent se former des cavités qui produisent un coefficient apparent de dilatation nul. Dans ce but, nous avons amélioré une méthode de A. EUCKEN et LINDBERG (voir la figure 1).

La substance est placée dans un ballon de caoutchouc à paroi mince, qui se trouve dans un récipient de verre A de forme analogue à celle du ballon. Le

APPAREIL POUR MESURER LA DENSITE



Partie supérieure

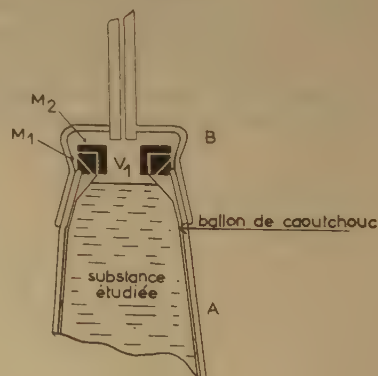


Fig. 1.

caoutchouc est fixé entre les deux anneaux de laiton M_1 et M_2, qui sont situés sur A. Quelques trous dans l'anneau M_1 permettent d'évacuer l'air compris entre le ballon de caoutchouc et le récipient de verre. Au moyen de la cheville de laiton C, qui porte à son extrémité inférieure un petit disque de caoutchouc, on peut fermer le récipient de mesure.

Le processus de mesure est le suivant : on fait d'abord le vide dans tout l'appareil. Puis, au moyen du robinet R_1 et de la soupape S, on fait passer de l'hydrogène du ballon B_1 vers la chambre de mesure A. La pression p_1 du gaz, se trouvant au-dessus de la surface de la glycérine dans la chambre de mesure A, est mesurée au moyen du manomètre 1. Après fermeture de la soupape, tout l'appareil sauf la chambre de mesure A est vidé. La pression p_2 du reste est mesurée par le manomètre 2. Ensuite, on ouvre la soupape, le gaz du volume V_1, se trouvant dans la chambre de la glycérine, se répand dans le reste du volume de l'appareil V_2. La pression actuelle p_{12} est mesurée par le manomètre 2.

On obtient pour le volume du gaz se trouvant dans la chambre de mesure la valeur :

$$V_1 = \frac{p_{12} V_{2b} - p_2 V_{2a}}{p_1 - p_{12}} \cdot \frac{T_1}{T_2}$$

T_1 = température de la glycérine.

T_2 = température du laboratoire.

V_{2a} et V_{2b} sont le volume V_2 de l'appareil, sauf celui de la chambre de mesure sous la pression p_2 ou la pression p_{12}. Ils se distinguent par la différence V, donnée par le changement d'indication du manomètre 1.

Dans nos recherches, le récipient de mesure A se trouvait dans un vase Dewar. Jusqu'à la température de mesure de — 114° C, ce vase était rempli d'alcool éthylique. Pour obtenir la température de — 183° C, il était rempli d'oxygène liquide. Dans le premier cas, l'alcool était refroidi par une circulation d'oxygène liquide. Nous avons mesuré la température par un couple fer-constantan, se trouvant contre le récipient de mesure.

Discussion des mesures de la densité.

La glycérine passe de l'état liquide à l'état vitreux à environ — 89° C et de l'état liquide à l'état cristallin à + 18° C.

Contrairement à beaucoup de liquides, l'état cristallin de la glycérine s'obtient très difficilement. Dans nos recherches, nous avons obtenu l'état cristallin en diminuant la température jusqu'à — 100° C et ensuite, en laissant s'échauffer pendant deux jours jusqu'à quelques degrés au-dessous du point de fusion (+ 18° C).

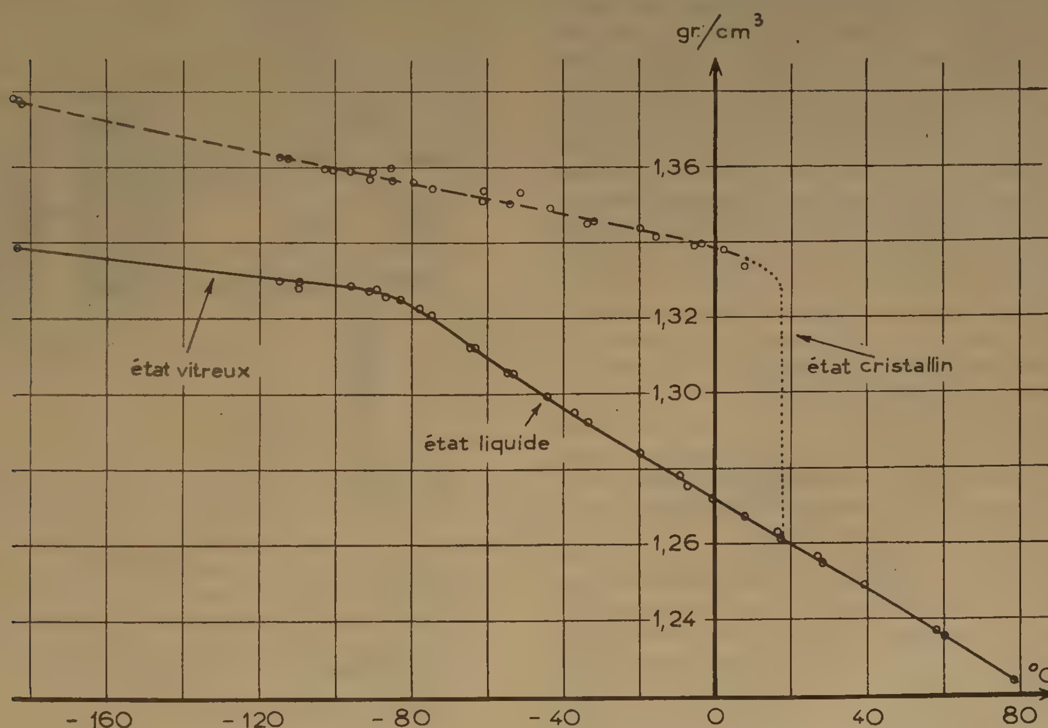


Fig. 2. — La densité de la glycérine à l'état liquide, à l'état vitreux et à l'état cristallin en fonction de la température.

Selon le théorème de NERNST, l'entropie d'une substance se trouvant en équilibre thermodynamique tend vers zéro vers les basses températures, c'est-à-dire que la substance tend vers une structure ordonnée au maximum. Tous les nœuds du réseau sont occupés systématiquement. L'énergie thermique n'est pas suffisante pour permettre aux particules de quitter leur potentiel minimum. Dans un cristal idéal, toutes les molécules ont besoin de la même énergie d'activation pour pouvoir quitter leur position. C'est pourquoi au-dessous du point de fusion cristalline, les particules ne peuvent, en général, pas changer leurs positions dans le réseau. En occupant des positions intermédiaires, les particules dilatent et affaiblissent le réseau original, c'est-à-dire que, au point de fusion, les courbes donnant la densité et le coefficient dilatométrique en fonction de la température présentent une anomalie. En réalité, au-dessous du point de fusion, l'abaissement de la densité pendant l'échauffement est causé par l'augmentation des oscillations des particules.

On peut croire que l'état vitreux se forme à partir de l'état cristallin par incorporation de nombreux défauts dans le réseau. A l'état vitreux, il existe beaucoup de régions microcristallines qui se distinguent par leur grandeur, leur orientation et par la manière dont on passe dans les régions voisines. On peut attribuer la structure vitreuse à un réseau cristallin ébranlé et imparfait. A l'état vitreux, les énergies d'activation des particules ne sont pas identiques et celle de la plupart des particules est plus basse qu'à l'état cristallin. Au moyen des mesures diélectriques, nous avons pu montrer que, déjà au-dessous de — 90° C, un certain nombre de particules peuvent faire des rotations plus ou moins freinées. Corrélativement, les autres particules sont entraînées à quitter leurs positions. Dans un domaine de quelques degrés, le réseau se dilate, c'est-à-dire que la densité diminue, le coefficient de dilatation augmente. Au voisinage et au-dessous de la région de passage de l'état liquide à l'état vitreux, la substance ne se trouve pas en équilibre thermodynamique, parce qu'aux températures citées, le temps de relaxation est de l'ordre d'heures, de jours et même davantage. C'est pourquoi l'on obtient pour diverses vitesses de refroidissement des valeurs de densité légèrement différentes.

Contrairement à SAMSOEN, nous avons obtenu pour la courbe représentant la densité de la glycérine surfondue en fonction de la température un coude aux environs de — 89° C, alors que SAMSOEN le trouvait vers — 60° C. Nous croyons que la valeur de SAMSOEN est due à la formation des cavités. Nous avons pu contrôler le comportement dilatométrique par mesure de la réfraction moléculaire.

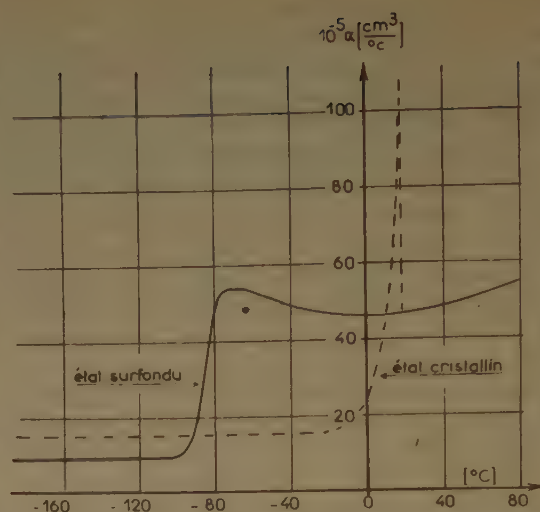


Fig. 3. — Coefficient d'expansion thermique de la glycérine à l'état liquide, à l'état vitreux et à l'état cristallin en fonction de la température.

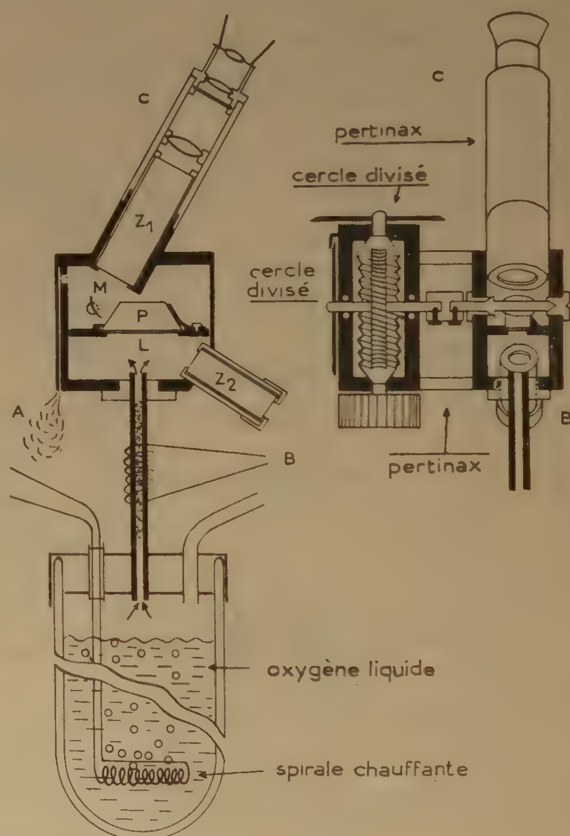


Fig. 4. — Deux coupes rectangulaires d'un réfractomètre utilisable entre + 100° C et — 150° C.

Détermination de la réfraction moléculaire.

Nous avons opéré suivant la méthode de PULFRICH (voir la figure 4).

Un prisme de flint P est placé sur une lame de verre L, dont la surface supérieure est dépolie et sur laquelle se trouve la substance étudiée. Le prisme est fixé d'une manière reproductible au moyen d'une plaque de maillechort. La température est mesurée par un couple tout près de la feuille de verre. Par vaporisation d'oxygène liquide, qui se trouve dans un vase DEWAR, on peut faire envoyer la vapeur d'oxygène par un tuyau de laiton dans la chambre de mesure. Ici, la vapeur baigne le prisme et sort de la chambre de mesure par l'ouverture A. Nous nous sommes arrêté à — 130° C, parce que la vitesse de vaporisation était trop grande. La lumière monochromatique (sodium) entre par le tube B, traverse la lame de verre, le prisme, se réfléchit sur le miroir concave M et sort par la lunette C. On observe une limite entre une région blanche et une région jaune. Par les tubes B et C remplis d'air sec, la condensation et la formation de buée, qui absorberaient les rayons lumineux, sont évitées. Les surfaces intérieures sont à la température du laboratoire. Pour diminuer la conductibilité thermique, l'axe de rotation portant le miroir M est prolongé par un axe en matière plastique, dont l'extrémité intérieure est fixée à un démultiplicateur. Une division de l'échelle correspond à une rotation du miroir de 0,03 degrés, c'est-à-dire à une variation de l'indice de réfraction n de 5.10^{-4}. A cette basse température, on ne peut pas huiler l'axe de rotation. Notre réfractomètre était étalonné à la température ordinaire en comparaison avec un réfractomètre commercial avec plusieurs liquides.

Discussion des mesures de réfraction.

Entre la densité et l'indice de réfraction existe la relation de :

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

n = l'indice de réfraction, ρ = la densité, M = le poids moléculaire, P = la réfraction moléculaire. Pour une substance homogène et isotrope, la réfraction moléculaire P ne dépend pas de l'état physique. Elle est seulement une fonction de la densité et de la liaison chimique des atomes, c'est-à-dire de l'indice de réfraction n. Par différenciation, on obtient :

$$d\rho = \frac{M}{P} \frac{6\,n}{(n^2 + 2)^2} \cdot dn$$

Ainsi, au moyen des mesures réfractométriques, on peut contrôler les résultats des recherches dilatométriques. Les courbes, qui caractérisent la densité et l'indice de réfraction en fonction de la température

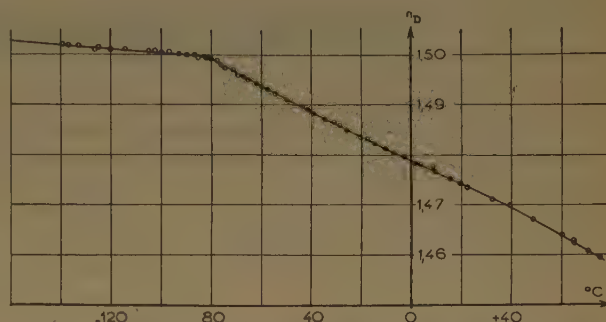


Fig. 5. — L'indice de réfraction de la glycérine à l'état liquide et à l'état vitreux en fonction de la température.

sont d'accord. Au-dessous de la région de transformation de l'état liquide à l'état vitreux, le coefficient thermique de la réfraction dn/dT est considérablement plus bas qu'à l'état liquide. Compte tenu de la précision des mesures, les résultats sont en bonne concordance avec nos prévisions citées plus haut. Suivant nos mesures, la réfraction moléculaire est indépendante de la température et elle est la même pour la substance à l'état vitreux et à l'état liquide, comme le montre le tableau ci-dessous

T °C ..	+ 80	+ 40	0	— 40	— 80	— 120	— 160
P	20,56	20,55	20,52	20,49	20,43	20,39	20,37

Je tiens à remercier M. le Professeur R. GUILLIEN, Directeur de l'Institut de Physique de l'Université de la Sarre, pour ses conseils bienveillants.

BIBLIOGRAPHIE

EUCKEN A. — *Lehrbuch der phys. Chem.*, Akademische Verlagsges., Leipzig (1949).

GIBSON G. E. et GIAUQUE W. F. — *J. of the Amer. Chem. Soc.*, XLV (1923), p. 93.

JENCKEL E. — *Z. f. Elektrochemie* (1939), **45**, p. 202.

JONES G. O. et SIMON F. E. — *Endeavour* (1949), **8**, n° 32, p. 175.

SAMSOEN O. — *Ann. de Phys.* (1928), IX, p. 35.

SIMON F. — *Z. f. anorg. u. allg. Chemie* (1931), **202**, p. 219.

SCHULZ A. et KNAPPE W. — *Kuntstoffe* (1951), **10**, p. 321.

SCHULZ A. — *Comptes Rendus* (1954), t. 238 p. 1014.

LETTRE A LA RÉDACTION

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE DES HOUILLES

par André ÉTIENNE et Jean UEBERSFELD
(Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France, Paris)

Manuscrit reçu le 25-6-54

On sait que la résonance paramagnétique électronique constitue une méthode de choix pour l'étude du paramagnétisme, en particulier de celui qui est engendré par les radicaux libres et les structures lacunaires.

Nous avons cru bon d'examiner le comportement de quelques charbons, à teneurs en oxygène et en matières volatiles variables, au moyen du spectrographe hertzien pour résonance paramagnétique à 9.200 MHz, de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie (1).

La gamme des charbons examinés s'étend des quart-gras aux flambants secs (houilles pour lesquelles les quantités d'oxygène varient de 2,5 à 12 % et les quantités de matières volatiles de 11 à 40 %), avec les intermédiaires suivants : demi-gras, trois-quart-gras, gras et flambants gras.

Tous ces charbons donnent une raie analogue, correspondant à un facteur de Landé, ayant la valeur 2,00 qui est celle attribuée à l'électron libre. La largeur de cette raie caractéristique (largeur à 3 db) est de 20 gauss environ ; cette valeur, faible, permet d'affirmer que le paramagnétisme, mis en évidence, n'est pas produit par un ion d'origine minérale provenant des matières minérales toujours présentes dans les houilles (fer en particulier).

On a remarqué encore, pour la série des charbons examinés, que l'intensité de la raie diminue d'une manière continue lorsque l'on passe du quart-gras (le moins riche en oxygène et en M.V.) au flambant sec (le plus riche en oxygène et en M.V.).

L'étude faite sur les mêmes charbons pyrolysés à 450° (chauffage d'un quart d'heure) a montré que l'allure du phénomène était peu modifiée.

Il n'en est plus de même lorsque la pyrolyse des houilles est effectuée à 1.050° (chauffage d'un quart d'heure), c'est-à-dire lorsque tous les charbons ont été transformés en coke de haute température. En effet, on constate, sur tous les échantillons, la disparition complète de la résonance paramagnétique et il apparaît, comme on devait s'y attendre, une forte conductibilité électrique, due à la graphitisation partielle du coke obtenu.

Les premières observations nous permettent de considérer que la disparition de la raie de résonance a lieu aux environ de 600°.

Il apparaît, d'après ces premières constatations, que la méthode de la résonance paramagnétique constitue une nouvelle méthode d'investigation pour une matière aussi complexe que la houille.

Parmi les premières études envisagées, nous pensons qu'il serait intéressant d'examiner le comportement des divers constituants pétrographiques et autres des houilles et aussi de suivre les transformations des charbons au cours de la pyrolyse aboutissant à la formation du coke.

Il n'est pas impossible encore que cette méthode puisse mettre en évidence les transformations d'autres substances naturelles faisant intervenir les radicaux libres ou les structures lacunaires.

---

(1) J. Uebersfeld. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, p. 126.

BIBLIOGRAPHIE

Evans (R. C.). *Chimie et structure cristalline.* Trad. par J. Bardolle. Paris, Dunod, 1954, 24,5 × 16,5, xiii-331 p., 113 fig.

Cet important ouvrage présente une étude critique de l'ensemble des résultats fournis, par l'application de la diffraction des rayons X par les réseaux cristallins, sur l'architecture interne des corps chimiques.

L'auteur a tenté de codifier les principes généraux qui ont été dégagés petit à petit de l'étude de la diffraction des rayons X, relativement à l'architecture cristalline.

Il s'agit en somme des rapports entre la chimie des corps et leur structure cristalline, que l'auteur désigne sous le terme général de cristallochimie.

Ce livre, d'un très grand intérêt, contient en outre une foule de renseignements numériques qui en font un instrument de travail de tout premier ordre.

Après une introduction où il rappelle l'historique de la « cristallochimie » l'auteur examine les différents types de liaison interatomiques, puis il aborde la théorie quantitative du réseau cristallin.

Dans une seconde partie il expose, à la lumière des notions précisées dans la première partie, une étude systématique de la cristallochimie en envisageant les éléments métalliques, les alliages, les composés homopolaires, les composés ioniques et leurs différentes structures et enfin les composés moléculaires.

Bibliographie importante.

Cléret de Langavant (J.). *Ciments et bétons. Propriétés et emplois.* Paris, A. Colin, 1953, 16,5 × 11, 192 p. (Coll. « Armand Colin », 287).

Ouvrage technique extrêmement bien documenté étudiant les différents types de ciments et de mortierss, exposant le mécanisme de la prise du durcissement, la fabrication des ciments de différentes natures avec beaucoup de précision et de clarté.

Une importante partie de l'ouvrage est consacrée aux nouvelles normes des liants hydrauliques.

Bibliographie importante.

Borge Bak. — *Elementary Introduction to Molecular Spectra* (Introduction élémentaire à la spectroscopie moléculaire). 135 p., nombreuses figures. North-Holland Company, Amsterdam, 1954.

L'auteur destine ce petit livre aux biologistes chimistes et ingénieurs-chimistes désirant connaître les bases et les possibilités de la spectroscopie et aux étudiants désirant travailler dans ce domaine.

La matière est partagée en cinq parties :

1. Brève introduction à la spectroscopie pratique et origine (24 p.).
2. Etablissement de quelques équations importantes en spectroscopie (35 p.).
3. Spectres ultra-hertzien (20 p.).
4. Spectres infra-rouge (21 p.).
5. Spectres visible et ultra-violet (22 p.).

L'auteur a entrepris la gageure de condenser en 35 pages les éléments de la mécanique ondulatoire que tout spectroscopiste doit connaître, la lecture de ce chapitre n'étant toutefois pas indispensable pour la compréhension des chapitres suivants. Cette gageure, il ne l'a gagnée qu'à moitié. Je crains fort que quiconque ne connaît rien de la mécanique ondulatoire puisse tirer profit de cet excellent exposé, malgré l'extrême simplicité des démonstrations. Mais pour ceux qui auront lu au moins le petit livre de Heitler, quel régal. Les autres chapitres sont effectivement accessibles à tout le monde et constituent une très bonne introduction à l'étude des différents domaines de la spectroscopie moléculaire.

Je recommande très chaleureusement ce petit livre à tous les étudiants désirant se préparer à la recherche dans n'importe quel domaine de physique ou de chimie physique, ainsi qu'à tout chercheur désirant savoir quels sont les renseignements que la spectroscopie peut fournir.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Annales d'Astrophysique, revue internationale bimestrielle publiant des articles en trois langues (français, anglais, allemand) sous les auspices du Service d'Astrophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France.............. 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de Géophysique, revue internationale trimestrielle publiant, en trois langues (français, anglais, allemand), des travaux originaux sur tous les aspects de la Géophysique, sous les auspices du Service de Géophysique du Centre National de la Recherche Scientifique.
Prix de l'abonnement : France.............. 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Archives des Sciences Physiologiques, revue trimestrielle publiant uniquement des travaux originaux, à l'exclusion de toute revue générale, sous les auspices du Comité Directeur des Sciences physiologiques.
Prix de l'abonnement : France.............. 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Annales de la Nutrition et de l'Alimentation, revue bimestrielle publiant uniquement des revues synthétiques et critiques, sous l'égide du Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et l'Alimentation.
Prix de l'abonnement : France.............. 1.600 frs
Etranger .... 2.000 frs

Notes biospéologiques. Prix de l'abonnement : France.............. 700 frs
Etranger .... 1.000 frs

Comptes Rendus du Groupe Français des Argiles. Tome I .... 250 frs
Tome II .... 250 frs
Tome III .... 250 frs
Tome IV .... 250 frs
Tome V .... 250 frs

PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

GALLIA : *Fouilles et monuments archéologiques en France métropolitaine*, Tome IX .... 2.200 frs
Tome X .... 1.900 frs
XI fasc. I .... 3.000 frs
— — II .... 2.400 frs
MATHIEU : *Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel* .... 300 frs
ROUSSET : *Diffusion de la lumière* .... 200 frs
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire* .... 200 frs
SURUGUE : *Techniques générales du laboratoire de physique.* Tome I, Broché Cartonné épuisé
Tome II, Broché 1.800 frs ; Cartonné 2.000 frs
Tome III, Broché 2.700 frs ; Cartonné 3.000 frs
BERTHELOT : *Le noyau atomique* .... 100 frs
CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière* .... 300 frs
VAJDA : *Répertoire des catalogues et inventaires de manuscrits arabes* .... 450 frs
RICHARD : *Inventaire des Manuscrits grecs du British Museum* .... 900 frs
VAJDA : *Index général des manuscrits arabes musulmans de la Bibliothèque Nationale* .... 2.400 frs
Bulletin d'information de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes .... 300 frs
Langues du Monde .... 6.400 frs
Documents relatifs aux Séances des Etats Généraux .... 2.500 frs
Catalogue photographique du ciel .... 2.500 frs
Catalogue de 3.005 Etoiles Repères de la Zone + 17° .... 500 frs
Mouvements propres des Etoiles des Catalogues Photographiques de Toulouse .... 1.400 frs
L'HÉRITIER : *Les méthodes statistiques dans l'expérimentation biologique* .... 400 frs
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique* .... 400 frs
Mémoires et Documents du Centre de Documentation Cartographique et Géographique, Tome I .... 1.500 frs
Tome II .... 2.500 frs
Tome III .... 4.200 frs
DESTOUCHES J.-L. : *Principes de la mécanique classique* .... 350 frs
VOGEL (Th.) : Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique .... 1.200 frs
FORTET (R.). Éléments de calcul des probabilités .... 1.200 frs
Formulaire de Mathématiques : *Calcul des Probabilités fasc. XII* .... 600 frs
FABRY (Ch.). L'ozone atmosphérique .... 1.200 frs
Travaux pratiques d'Electronique appliquée .... 1.000 frs
FRANÇON (M.) : Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel .... 1.000 frs
Œuvres scientifiques de Jean PERRIN .... Broché..... 1.500 frs — Cartonné 1.800 frs
Œuvres scientifiques de Paul LANGEVIN .... Broché..... 2.000 frs — Cartonné 2.400 frs
TERROINE (E.). La synthèse protéique .... 3.200 frs
BRAUN-BLANQUET : Les Groupements végétaux de la France méditerranéenne .... 1.300 frs
THIÉBAUT (J.). Flore Libano-Syrienne
Première partie .... 1.400 frs
Deuxième partie .... 2.000 frs
Troisième partie .... 2.500 frs

Colloques internationaux

I.	Théorie des Images optiques	2.000 frs
II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
VI.	Anti-vitamines	800 frs
VII.	Diffusion de la lumière et effet Raman	1.200 frs
VIII.	Unités biologiques douées de continuité génétique	1.000 frs
XI.	Les Lipides	1.000 frs
XII.	Topologie algébrique	600 frs
XIV.	Méthodes de calcul dans des problèmes de mécanique	900 frs
XV.	Analyse harmonique	600 frs
XVII.	Polarisation de la matière	1.800 frs
XXV.	Constantes fondamentales de l'Astronomie	900 frs
XXVI.	Mécanisme de la Narcose	1.600 frs
XXIX.	Cinquantenaire de la découverte du Radium	1.000 frs
XXX.	Réarrangements moléculaires et inversion de Walden	2.000 frs
XXXII.	Mécanisme physiologique de la sécrétion lactée	1.200 frs
XXXIII.	Ecologie	2.700 frs
XXXIV.	Structure et physiologie des Sociétés animales	2.500 frs
XXXV.	Actions éoliennes. Phénomènes d'évaporation et d'hydrologie superficielle dans les régions arides.	2.500 frs
XXXVI.	Les méthodes formelles en axiomatique	600 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
XL.	Econométrie	2.200 frs
XLI.	Evolution et Phylogénie chez les Végétaux	2.200 frs
LII.	Géométrie différencielle	1.000 frs
LIII.	Etude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 frs

Les colloques I-IV-IX-X-XIII-XVI-XVIII-XXI-XXII XXIII-XXIV-XXVII-XXVIII-XXXI sont épuisés

Colloques nationaux

6.	L'Equilibre hydrominéral de l'organisme et sa régulation	700 frs
11.	Structure chimique des Protéines	500 frs

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.
45, rue d'Ulm — PARIS (Ve) — ODÉon 81-95
C. C. P. : PARIS 9061-11

Le Gérant : M. CHATELET.

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France. — 8-1954. Dépôt légal 3e trimestre 1954. — N° 5518.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-V^e

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique. avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....